

**SÉRGIO RENATO VAZ**

**DEGRADAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS DE RELEVÂNCIA  
AMBIENTAL E ESTUDO PRELIMINAR DE REMEDIAÇÃO DE  
EFLUENTES PAPELEIROS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS EM FASE HOMOGÊNEA**

**Tese apresentada como um dos requisitos para a  
obtenção do grau de Doutor em Química  
Analítica, Curso de Pós-Graduação em Química,  
Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do  
Paraná**

**Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora  
Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych**

**CURITIBA  
2004**

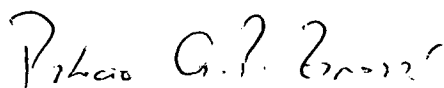
# TERMO DE APROVAÇÃO

## TRATAMENTO DE ESPÉCIES QUÍMICAS DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL E ESTUDO PRELIMINAR DE REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES PAPELEIROS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM FASE HOMOGÊNEA

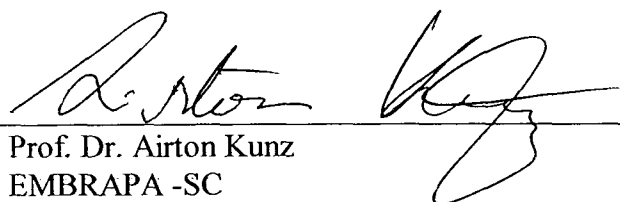
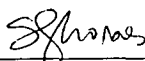
por

**SÉRGIO RENATO VAZ**

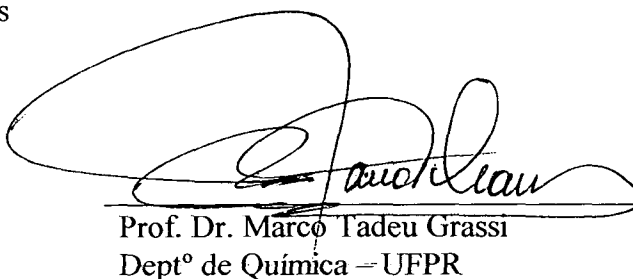
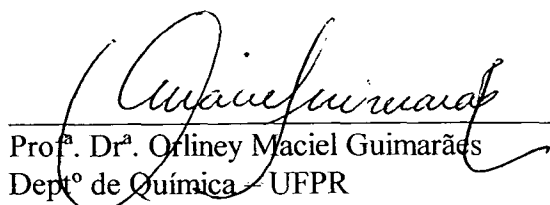
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:



Orientador Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora  
Deptº de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Airton Kunz  
EMBRAPA -SC

Profª. Dra. Sandra Gomes de Moraes  
IQ - UNICAMP

  
Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi  
Deptº de Química – UFPR  
Profª. Drª. Orliney Maciel Guimarães  
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 05 de julho de 2004.

## **DEDICATÓRIA**

**Dedico este trabalho a Deus e a meus familiares.**

*À minha esposa, Nazira*

*Aos meus filhos, Nadja, Murad Jorge e Najda*

*Ao meu neto, Munir Gibran*

*Aos meus irmãos, José e Celso*

*Ao meu tio, Abrão Galeb Filho*

*Aos meus pais, Dinarte Soares Vaz e Hesmenia Galeb Vaz (in memoriam)*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, que é o princípio e a meta de tudo.

Aos meus familiares pela compreensão, apoio, amor e incentivo.

Ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Patrício Peralta Zamora, pela acolhida ao seu grupo de pesquisa, pelos ensinamentos, pelos conhecimentos transmitidos, pelas orientações, pelas conversas, pela paciência, pela dedicação a este trabalho e acima de tudo pela amizade. Enfim por ter propiciado que eu pudesse realizar esta importante etapa da minha vida.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych pela co-orientação, esclarecimentos e amizade.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi pelos auxílios prestados, principalmente nos finais de semana, e pela amizade.

A todos os amigos e aos professores do LabQAM e Tecnotrater pelos bons momentos durante estes anos de convivência e trabalho.

Aos amigos Elias, Cláudio e Barreto pela disponibilidade em auxiliar nas análises, inclusive nos finais de semana.

Um agradecimento em especial à aluna de iniciação, Livia Melo Carneiro, que foi presença constante durante todo o meu trabalho, quer nas experiências desenvolvidas quer na parte computacional.

Ao corpo técnico-administrativo do DQ-UFPR pelo suporte técnico disponibilizado.

Ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

A Pontifícia Universidade Católica do Paraná, pela dispensa de minhas atividades docentes, facilitando assim a concretização deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste.



## ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b>	<b>vii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>x</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Fenóis: Ocorrência, Toxicidade e Tratamento</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Indústria de Papel e Celulose</b>	<b>7</b>
<b>2.2.1. A Madeira</b>	<b>7</b>
<b>2.2.2. Aspectos Ambientais da Fabricação de Papel</b>	<b>9</b>
<b>2.3. Tratamento Convencional de Resíduos</b>	<b>16</b>
<b>2.3.1. Processos Biológicos</b>	<b>17</b>
<b>2.3.1.1. Processos Aeróbios</b>	<b>18</b>
<b>2.3.1.1.1. Filtração Biológica</b>	<b>18</b>
<b>2.3.1.1.2. Lodos Ativados</b>	<b>19</b>
<b>2.3.1.1.3. Valos de Oxidação</b>	<b>20</b>
<b>2.3.1.1.4. Lagoas de Estabilização</b>	<b>20</b>
<b>2.3.1.2. Processos Anaeróbios</b>	<b>21</b>
<b>2.3.1.3. Processos Enzimáticos</b>	<b>22</b>
<b>2.3.2. Processos Físicos</b>	<b>23</b>
<b>2.3.2.1. Osmose Reversa</b>	<b>24</b>
<b>2.3.2.2. Ultrafiltração</b>	<b>24</b>
<b>2.3.2.3. Ultracentrifugação</b>	<b>24</b>
<b>2.3.2.4. Separação Magnética</b>	<b>25</b>
<b>2.3.2.5. Adsorção</b>	<b>25</b>
<b>2.3.3. Processos Físico-Químicos</b>	<b>26</b>
<b>2.3.3.1. Troca Iônica</b>	<b>26</b>

2.3.3.2. Eletrodialise	26
2.3.4. Processos Químicos	27
2.4. Tratamento de resíduos papéis	27
2.5. Processos Oxidativos Avançados	29
2.5.1. Sistemas Homogêneos	31
2.5.1.1. Ultra-som	31
2.5.1.2. Radiológico	31
2.5.1.3. Ozônio	32
2.5.1.4. O <sub>3</sub> /UV	34
2.5.1.5. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	35
2.5.1.6. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup>	35
2.5.2. Aspectos Mecanísticos da Fotocatálise Homogênea	36
2.5.3. Fotocatálise Heterogênea	39
3. OBJETIVOS GERAIS DO PLANO DE PESQUISA	43
4. PARTE EXPERIMENTAL	44
4.1. Reagentes	44
4.2. Efluentes	44
4.3. Metodologia	45
4.3.1. Tratamento Fotoquímico	45
4.3.2. Controle Analítico	47
4.3.2.1. Espectroscopia UV-VIS	47
4.3.2.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	47
4.3.2.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)	48
4.3.2.4. Peróxido de Hidrogênio Residual	48
4.3.2.5. Fenóis Totais	48
4.3.2.6. Ferro Total	48
4.4. Rendimento fotônico	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1. Degradação de Substratos Padrão	52

<b>5.1.1. Fotocatálise Heterogênea, Sistemas UV/TiO<sub>2</sub> e UV/ZnO</b>	<b>52</b>
5.1.1.1. Estudos Preliminares de Otimização	52
5.1.1.2. Cinética de Degradação do Fenol, Sistemas UV/TiO <sub>2</sub> e UV/ZnO	55
<b>5.1.2. Sistemas Homogêneos, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>59</b>
5.1.2.1. Estudos Preliminares de Otimização	59
5.1.2.2. Cinética de Degradação do Fenol, Sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	61
<b>5.1.3. Sistemas Homogêneos, foto-Fenton</b>	<b>64</b>
5.1.3.1 Estudos Preliminares de Otimização	64
5.1.3.2. Cinética de Degradação do Fenol, Sistema foto-Fenton	67
<b>5.1.4. Avaliação Comparativa dos Processos em Estudo</b>	<b>69</b>
<b>5.2. Estudo de Degradação de Lignina, Sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>70</b>
5.2.1. Estudos Preliminares de Otimização	70
5.2.2. Cinética de Degradação da Lignina, Sistemas UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70
<b>5.3. Tratamento de Efluentes Papeleiros</b>	<b>72</b>
5.3.1. Efluente de Branqueamento	72
5.3.1.1. Estudo Cinético de Degradação, Sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72
5.3.2. Efluente de Delignificação	80
5.3.2.1. Estudo Cinético de Degradação, Sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80
<b>5.4. Tratamento de resíduos por processo fenton assistidos por luz solar</b>	<b>87</b>
5.4.1. Ensaio preliminares	87
5.4.2. Estudos de degradação de fenol	89
5.4.3. Estudos de tratamento de efluente de delignificação	92
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>96</b>
<b>7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>98</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>99</b>
<b>ANEXOS</b>	

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Esquema geral dos componentes químicos da madeira (Fengel e Wegener, 1984)..	9
<b>Figura 2</b>	Processo Kraft de polpação e branqueamento convencional da polpa (Krigstade & Lindstron 1984).	12
<b>Figura 3</b>	Modelo estrutural proposto para a molécula de lignina (segundo Adler, 1977 in Fengel 1984 p.144).	14
<b>Figura 4</b>	Reações entre a lignina residual da polpa e o cloro elementar (Letelier, 1995).	15
<b>Figura 5</b>	Compostos fenólicos identificados com maior freqüência nos resíduos de branqueamento (Letelier, 1995).	16
<b>Figura 6</b>	Processos disponíveis para o tratamento de resíduos industriais.	17
<b>Figura 7</b>	Limites de tratabilidade para alguns processos químicos segundo o conteúdo de DQO (Andreozzi et al, 1999).	30
<b>Figura 8</b>	Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea. A=Espécie aceptora de $e^-$ ; D=Espécie doadora de $e^-$ ; Eg=energia do “band gap”; $h\nu$ =luz UV; BC=banda de condução; BV=banda de valência; $e^-$ =elétron promovido; $h^+$ =lacuna gerada.	40
<b>Figura 9</b>	Sistema fotoquímico de bancada. A = agitador magnético; B = lâmpada UV inserida em bulbo de quartzo, C = reator de 300 mL de capacidade; D = caixa de madeira.	45

<b>Figura 10</b>	Sistema fotoquímico de recirculação GERMETEC. A = bomba peristáltica; B = refrigerador; C = depósito de solução; D = reator Germetec.	46
<b>Figura 11</b>	Sistema fotoquímico de recirculação UMEX A = bomba peristáltica; B = refrigerador; C = depósito de solução; D = reator UMEX ativado por micro ondas.	47
<b>Figura 12</b>	Ensaio para determinação de rendimento fotônico em sistemas assistidos por radiação solar. A: À sombra, B: Ao sol, C: Ao sol com coletor.	51
<b>Figura 13</b>	Interpretação geométrica do planejamento fatorial $2^3$ para otimização da degradação do Fenol pelo sistema Fotoquímico $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ : A) $\text{TiO}_2$ , B) $\text{ZnO}$ .	54
<b>Figura 14</b>	Monitoramento do processo de degradação do Fenol por Espectroscopia UV-VIS. A) Sistema $\text{TiO}_2$ , 50 mg, pH=4. B) Sistema $\text{ZnO}$ , 50 mg, pH=8.	57
<b>Figura 15</b>	Evolução da DQO, Fenóis Totais e Cromatografia Líquida durante o processo de degradação do Fenol pelos sistemas UV/ $\text{TiO}_2$ e UV/ $\text{ZnO}$ : A) UV/ $\text{TiO}_2$ ; B) UV/ $\text{ZnO}$ .	58
<b>Figura 16</b>	Estudo da influência dos processos paralelos na degradação do Fenol (Resposta: teor de fenol por cromatografia líquida).	59
<b>Figura 17</b>	Interpretação geométrica do planejamento fatorial para otimização do sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Resposta $A/A_0$ em 258 nm: A) 10 min.; B) 15 min.	61
<b>Figura 18</b>	A) Monitoramento do processo de degradação do Fenol por Espectroscopia UV/VIS B) Evolução do sinal na região de máximo do Fenol, durante o processo de degradação do Fenol pelo sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .	63

<b>Figura 19</b>	Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do Fenol pelo sistema UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	64
<b>Figura 20</b>	Interpretação geométrica do planejamento de otimização preliminar para pH=2 (A) e pH=10 (B). Resposta: redução da DQO (%), para tempo de reação de 15 min.	66
<b>Figura 21</b>	A) Monitoramento do processo de degradação do Fenol por Espectroscopia UV-VIS. B) Evolução da DQO, Fenóis Totais, Peróxido Residual e Abs/Abs <sub>0</sub> (258nm) pelo sistema foto-Fenton.	68
<b>Figura 22</b>	A) Monitoramento do processo de degradação da Lignina por Espectroscopia UV/VIS. B) Evolução de Fenóis Totais, Peróxido Residual, DQO, Redução em 465nm(cor) e Redução de Área da Lignina pelo sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	71
<b>Figura 23</b>	Monitoramento do processo de degradação do efluente de branqueamento, por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Uma adição de 300 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	73
<b>Figura 24</b>	Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de branqueamento pelo sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Uma adição de 300 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	73
<b>Figura 25</b>	Monitoramento do processo de degradação do efluente de branqueamento, por Espectroscopia UV/VIS pelo sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Duas adições de 300 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1ª adição t = 0 min. E 2ª adição t = 60 min.	74
<b>Figura 26</b>	Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de branqueamento pelo sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Duas adições de 300 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1ª adição t = 0 min. e 2ª adição t = 60 min.	75

- Figura 27** Monitoramento do processo de degradação do efluente de branqueamento por espectroscopia UV/VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Três adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min.; 2ª adição t = 60 min. e 3ª adição t = 120 min. 75
- Figura 28** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de branqueamento pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Três adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min.; 2ª adição t = 60 min. e 3ª adição t = 120 min. 76
- Figura 29** Monitoramento do processo de degradação do efluente de branqueamento por Espectroscopia UV/VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reator de recirculação Germetec. Duas adições sucessivas de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min. e 2ª adição t = 180 min. 77
- Figura 30** Evolução da DQO e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de branqueamento pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reator de recirculação Germetec. Duas adições sucessivas de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min. e 2ª adição t = 180 min. 77
- Figura 31** Monitoramento do processo de degradação do efluente de branqueamento por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reator de recirculação UMEX. Duas adições sucessivas de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min. e 2ª adição t = 90 min. 79
- Figura 32.** Evolução da DQO e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de branqueamento pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reator de recirculação UMEX. Duas adições sucessivas de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min. e 2ª adição t = 90 min. 79

<b>Figura 33</b>	Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Uma adição de 300 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	81
<b>Figura 34</b>	Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de delignificação, sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Uma adição de 300 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	81
<b>Figura 35</b>	Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Duas adições de 300 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1ª adição t = 0 min. e 2ª adição t = 30 min.	82
<b>Figura 36</b>	Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo e de degradação do efluente de delignificação pelo sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Duas adições de 300 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1ª adição t = 0 min. E 2ª adição t = 30 min.	82
<b>Figura 37</b>	Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Três adições de 300 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1ª adição t = 0 min.; 2ª adição t = 60 min. e 3ª adição t = 120 min.	84
<b>Figura 38</b>	Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de delignificação pelo sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Três adições de 300 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1ª adição t = 0 min.; 2ª adição t = 60 min. e 3ª adição t = 120 min.	84
<b>Figura 39</b>	Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Quatro adições de 150 mg L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1ª adição t = 0 min.; 2ª adição t = 35 min.; 3ª adição t = 60 min. e 4ª adição t = 90 min.	85



- Figura 40** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de delignificação. Quatro adições de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 1ª adição  $t = 0 \text{ min.}$ ; 2ª adição  $t = 35 \text{ min.}$ ; 3ª adição  $t = 60 \text{ min.}$  e 4ª adição  $t = 90 \text{ min.}$  85
- Figura 41** Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Reator de recirculação UMEX. Duas adições de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 1ª adição  $t = 0 \text{ min.}$  e 2ª adição  $t = 90 \text{ min.}$  86
- Figura 42** Evolução da DQO e do Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de delignificação pelo sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Reator de recirculação Umex. Duas adições de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 1ª adição  $t = 0 \text{ min.}$  e 2ª adição  $t = 90 \text{ min.}$  86
- Figura 43** Estudo da decomposição de oxalato nos reatores indicados: 88
- A:** reator convencional, com irradiação artificial interna.
  - B:** reator convencional irradiado com luz solar, à sombra.
  - C:** reator convencional irradiado com luz solar, ao sol.
  - D:** reator convencional irradiado com luz solar, com coletor solar.
- Figura 44** Monitoramento do processo de degradação do fenol por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema Fenton assistido por radiação solar. Coletor Solar. Adição de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no  $t = 0 \text{ min.}$  Demais adições a cada 30 min. para completar  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 90

- Figura 45** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do Fenol pelo sistema Fenton assistido por radiação solar. Coletor Solar. Adição de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no t = 0 min. Demais adições a cada 30 min. para completar 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 90
- Figura 46** Evolução das formas férricas e ferrosas durante o processo de degradação do Fenol pelo sistema Fenton assistido por radiação solar. Coletor Solar. Adição de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no t = 0 min. Demais adições a cada 30 min. para completar 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 92
- Figura 47** Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por espectroscopia UV-VIS pelo sistema Fenton assistido por radiação solar. Coletor Solar. Adição de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no t = 0 min. Demais adições a cada 30 min. para completar 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 93
- Figura 48** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de delignificação pelo sistema Fenton assistido por radiação solar. Coletor Solar. Adição de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no t = 0 min. Demais adições a cada 30 min. para completar 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 94
- Figura 49** Evolução das formas férricas e ferrosas durante o processo de degradação do efluente de delignificação pelo sistema Fenton assistido por radiação solar. Coletor solar. Adição de 300 mg l<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no t = 0 min.; demais adições a cada 30 min. para completar 300 mg l<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 95

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Grupo de compostos organoclorados identificados no efluente de branqueamento (Letelier, 1995).	13
<b>Tabela 2</b>	Potenciais de redução de algumas espécies químicas.	29
<b>Tabela 3</b>	Coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio ( $\epsilon$ ), equação estequiométrica e rendimento quântico ( $\Phi$ ) do $\text{H}_2\text{O}_2$ e de seu ânion peróxido a 254 nm (Rodrigues, 2001).	37
<b>Tabela 4</b>	Degradação de substratos relacionados com os resíduos papaleiros, via fotocatalise heterogênea com utilização de $\text{TiO}_2$ .	41
<b>Tabela 5</b>	Caracterização dos efluentes em estudo.	44
<b>Tabela 6</b>	Planejamento fatorial $2^3$ para otimização da degradação do Fenol pelo sistema Fotoquímico $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .	53
<b>Tabela 7</b>	Planejamento fatorial $2^2$ para otimização da degradação do Fenol pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .	60
<b>Tabela 8</b>	Planejamento fatorial $2^3$ para otimização da degradação de Fenol pelo processo foto-Fenton.	65
<b>Tabela 9</b>	Comparação entre os resultados obtidos na degradação do Fenol, Lignina e efluentes de delignificação e branqueamento, utilizando os sistemas de fotocatalise heterogênea $\text{UV-H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ , $\text{UV-H}_2\text{O}_2/\text{ZnO}$ e fotocatalise homogênea $\text{UV-H}_2\text{O}_2$ , $\text{UV-H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , volumes tratados de 150 mL e 300 mL.	97

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

A	-	Espécie aceptora de elétrons
Å	-	Angstron
Abs	-	Absorbância
Ads	-	Adsorvido
BC	-	Banda de condução
BV	-	Banda de valência
C/C <sub>0</sub>	-	Concentração/concentração inicial
CLAE	-	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COD	-	Carbono orgânico dissolvido
COT	-	Carbono orgânico total
D	-	Espécie doadora de elétrons
DBO	-	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	-	Demanda química de oxigênio
DCP	-	Diclorofenol
e <sup>-</sup>	-	Elétron
ECF	-	Livre de cloro elementar (Elemental Chlorine Free)
E <sub>g</sub>	-	Energia do “band gap”
Er	-	Elétrons recombinados
Ep	-	Elétrons promovidos
ε	-	Coeficiente de absorção molar
h <sup>+</sup>	-	Lacuna fotogerada (vacância eletrônica)
hν	-	Energia luminosa (fóton)
HO <sub>2</sub> •	-	Radical hidroperoxila
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	Íon hidroperoxila
H•	-	Radical hidrogênio
HOO <sup>-</sup>	-	Íon hidroperoxila

HOO•	-	Radical hidroperoxila
I	-	Intensidade fotônica
In	-	Quantidade de fótons adsorvidos
K	-	Constante de velocidade
kcal	-	Quilocaloria
km	-	Quilômetro
Kn	-	Velocidade de decomposição
KGy	-	Quilogray (gray = dose absorvida de radiação; $\text{Gy} = \text{J kg}^{-1} = \text{m}^2 \text{s}^{-2}$ )
$\lambda$	-	Comprimento de onda
mg	-	Miligrama
MHz	-	Megahertz
MPa	-	MegaPascal
mW	-	miliWatt
$\mu\text{g}$	-	Micrograma
$\mu\text{m}$	-	Micrômetro
nm	-	Nanômetro
O <sub>2</sub>	-	Oxigênio
O <sub>3</sub>	-	Ozônio
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-	Íon superóxido
•OH	-	Radical hidroxila
˙OH	-	Íon hidroxila
PCP	-	Pentaclorofenol
POAs	-	Processos oxidativos avançados
pp	-	Pontos percentuais
Rf	-	Rendimento fotônico
TCF	-	Totalmente livre de cloro (Total Chlorine Free)
THM	-	Trihalometano
uA	-	Unidades de área

VIS	-	Radiação visível
W	-	Watt
UV	-	Radiação ultravioleta
$\Phi$	-	Rendimento quântico

## RESUMO

Dentro do contexto ambiental a indústria papelreira aparece como destaque, principalmente em razão da geração de grandes volumes de resíduos líquidos, contendo elevada carga orgânica, forte coloração e inúmeras espécies de caráter deletério. Adicionalmente, grande parte destes substratos mostra resistência frente aos processos biológicos utilizados nas rotinas de tratamento, o que faz com que a proposta de novas e melhores alternativas seja essencial.

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar a eficiência de alguns processos oxidativos avançados (fotocatálise heterogênea, sistema UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e processos Fenton), em relação a degradação de substratos padrão que caracterizam os efluentes oriundos da indústria papelreira (fenol e lignina). Com base nestes antecedentes, objetiva-se selecionar o(s) processo(s) de melhor desempenho e avaliar, de maneira preliminar, a sua eficiência no tratamento de efluentes papelreiros, focalizando-se resíduos dos processos de polpação e branqueamento.

Inicialmente, observou-se que todos os processos em estudo permitem uma eficiente degradação de fenol e das espécies transientes que surgem no decorrer do processo, quando aplicados em escala de bancada. De maneira geral, observou-se que todos os parâmetros monitorados (DQO, fenóis totais e cor) sofreram alteração em tempos inferiores a 120 min. Destaque deve ser dado ao processo foto-fenton assistido por radiação ultravioleta, que permitiu a extinção destes parâmetros em tempos aproximados de 15 min.

Em função da sua precipitação em meio ácido, os estudos envolvendo a degradação de lignina somente foram realizados com o sistema UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nestes estudos, a redução de todos os parâmetros monitorados (DQO, cor e fenóis totais) foi observada em tempos de reação de 90 min.

Nos estudos envolvendo efluentes de delignificação e branqueamento, o sistema UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aplicado em escala de bancada e com um sistema de múltiplas adições de peróxido, permitiu o tratamento praticamente completo dos parâmetros monitorados, em tempos de reação inferiores a 150 min. Entretanto, ensaios

realizados em sistema de recirculação não se mostraram tão eficientes, em razão do baixo tempo de residência das amostras na unidade fotoquímica.

Em razão das dificuldades encontradas na implementação de sistemas contínuos assistidos por radiação artificial, sistemas foto-Fenton assistidos por radiação solar foram finalmente testados. Os resultados foram extremamente promissores, destacando a completa degradação de fenol, em tempos aproximados de 30 min, e o eficiente tratamento de efluente de delignificação, em tempos de 240 min.

Em função destes resultados, é possível concluir que os processos oxidativos avançados assistidos por radiação solar apresentam uma promissora potencialidade para tratamento de matrizes complexas, como as estudadas no presente trabalho. Entretanto, estudos relacionados com o desenvolvimento de reatores são ainda necessários.

**Palavras chave:** Efluentes papelleiros, processos oxidativos avançados, fenol, lignina.



## ABSTRACT

In the environmental context, the paper mills have a distinctive role, mainly due to the generation of large quantities of liquid waste that contains high concentrations of organic matter, high colour and several chemicals of harmful effects. In addition to that, large quantities of these substrates show resistance to the biological processes used in the routine treatment, which leads to the proposition of new and better alternative methodology.

The main goal of this work is to evaluate the efficiency of some Advanced Oxidation Processes (heterogeneous photocatalysis, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system and Fenton processes), on to the standard substrate degradation, that represent the effluents from the paper mills (phenol and lignin). Based on this background, the aim is to select the most efficient processes and pre-evaluate their efficiency in the treatment of paper mills effluents, focusing on the waste from pulping and bleaching processes.

It may be noted that at lab scale level, all the processes considered in the present study allow an efficient degradation of phenol and transient substances that arise throughout the process. On the whole, it is observed that all the controlled parameters (COD, phenols and colour) may be eliminated in periods shorter than 120min. Special attention is required to the photo-Fenton process assisted by UV radiation, that allow the complete removal of these parameters within about 15 min.

Due to their precipitation in acid conditions, the studies involving the lignin degradation only are accomplished with the UV- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. In these studies, decrease of all controlled parameters is observed in reaction periods of 90 min. In lab-scale studies involving the effluents from pulping and bleaching, the UV- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, and in a system of several H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> additions, almost complete treatment of the controlled parameters is allowed, in reaction periods shorter than 150min. Besides, the experiments carried out in the re-circulation system are not as efficient due to the short residence time of the samples in the photochemical unit.

Due to the difficulties found in the implementation of the continuous systems assisted by artificial radiation, photo-Fenton system assisted by solar radiation was finally tested. The results are extremely promising, highlighting the complete degradation of phenol, in periods of approximately 30 min and the efficient treatment of the pulping effluent in periods of 240 min.

With these results, it is possible to conclude that the Advanced Oxidation Processes assisted by solar radiation present a promising methodology to the treatment of complex matrices, such as the ones studied in this research, although development of reactors related studies are still necessary.

**Key words:** paper effluents, advanced oxidation processes, phenol and lignin.

## 1. INTRODUÇÃO

A idéia da terra como um sistema vem dos primórdios das civilizações, porém a sua visão só se tornou possível a partir das primeiras viagens espaciais na década de 1960, onde segundo a visão dos astronautas a Terra seria como um Planeta Água, azul e branco, flutuando na profunda escuridão do espaço (Rebouças et al., 1999). A água é a substância mais abundante na terra, cobrindo cerca de 77% da sua superfície, distribuída da seguinte forma: 361,3 milhões de km<sup>2</sup> de oceanos e mares, 17,5 milhões de km<sup>2</sup> de calhas e rios, 16,3 milhões de km<sup>2</sup> de calotas polares e geleiras e 2,1 milhões de km<sup>2</sup> de lagos (Rebouças et al., 1999). Em cálculos por volume da água existente, tem-se que 97,5% do volume total de água da Terra formam os oceanos e mares e somente 2,5% são de água doce. Desta água doce 68,9% forma as calotas polares, as geleiras e neves eternas, 29,9% constituem as águas subterrâneas doces, 0,9% constituem a umidade dos solos (inclusive das geleiras) e as águas dos pântanos e 0,3% as águas doces dos rios e lagos (Rebouças et al., 1999). Porém deve-se lembrar ainda que a água para consumo humano deve apresentar determinadas características de qualidade. Estas características de qualidade derivam dos ambientes naturais e antrópicos onde se originam, circulam, percolam ou ficam estocadas. Os problemas de escassez de água que ameaçam a sobrevivência das populações e do ambiente favorável à vida na terra, segundo alguns, são devidos ao crescimento desordenado de demandas e, sobretudo pelos processos de degradação de sua qualidade a partir da década de 50.

As populações dos grandes centros urbanos, industriais e áreas de desenvolvimento agrícola com uso intensivo de insumos químicos já se defrontam com problemas de escassez qualitativa de água para consumo, que ocasionam problemas sérios à saúde pública, à economia e ao ambiente em geral (Rebouças et al., 1999). Durante toda a história a qualidade e a quantidade da água disponível para os humanos tem sido um fator vital na determinação de seu bem estar. Civilizações têm desaparecido por causa da escassez de água resultado de mudanças climáticas. Mesmo em climas temperados, flutuações em precipitações causam problemas. Secas devastadoras na África na década de 80 resultaram em catastrófico fracasso da safra e

fome. Em 1990 cheias ao norte do Texas e sul de Oklahoma causaram destruição difundida. Ao final de 1990 o quinto ano consecutivo de seca na Califórnia resultou na imposição de racionamento de água no estado (Manahan, 1999).

Doenças veiculadas pela água não tratada, como cólera e tifo, mataram milhões de pessoas no passado. Algumas dessas doenças ainda causam grande miséria em países menos desenvolvidos. Programas ambiciosos de construção de barreiras e diques têm diminuído o prejuízo de inundações, mas eles têm tido um número de efeitos paralelos indesejáveis em algumas áreas, tais como inundações de terras produtivas, por reservatórios e barragens não seguras e propensas a falhas. Problemas com suprimento de quantidade e qualidade de água permanecem e em alguns casos tornam-se mais sérios. Estes problemas incluem o aumento do uso d'água devido ao crescimento da população, contaminação da água potável por descarte não apropriado de efluentes perigosos e destruição da vida animal pela poluição da água (Manahan, 1999).

A explosão demográfica atual, aliada à popularização do modelo consumista gerado nos países do primeiro mundo, têm propiciado a explosão industrial que caracterizou as últimas décadas. Esta atividade industrial é responsável pela produção de inúmeros produtos de primeira necessidade, razão pela qual tem se transformado em verdadeiro símbolo das sociedades desenvolvidas. Além de proporcionar alimentos, materiais e serviços, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental, tema que deixou de ser preocupação exclusiva de cientistas e ambientalistas e transformou-se em clamor geral de uma sociedade que testemunha a deterioração progressiva do planeta.

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (Nogueira e Jardim, 1998).

As atividades antrópicas, geradas como consequência do crescimento da população e da necessidade de produção de bens de consumo, sem a necessária e

imprescindível preocupação com os princípios ecológicos e a integridade dos recursos naturais que perenizam a vida na biosfera, violam e prejudicam os ecossistemas, deteriorando-os e afetando a sua capacidade de auto-equilíbrio e regeneração (Rodrigues, 2001).

Esta despreocupação com os princípios ecológicos prejudica o meio ambiente, afetando a biosfera de maneira tão intensa que, como consequência, privam o próprio homem de viver em sintonia com o seu meio e de propiciar o seu desenvolvimento sócio-econômico.

Com o crescimento populacional cresce também a necessidade de mais alimentos e bens de consumo, tendo como consequência uma extraordinária explosão industrial com sua conseqüente poluição, contribuindo com considerável parcela do universo de ações poluidoras (Peralta-Zamora et al., 1997).

A poluição industrial é preocupante nas regiões industrializadas devido às suas consequências, que não raramente extrapolam as previsões das análises custo benefício.

Com a atual conscientização da necessidade de proteção do meio ambiente e com o surgimento de leis mais severas de proteção do mesmo, o homem tem aumentado a sua preocupação com o combate e controle das causas e dos efeitos poluidores, desenvolvendo métodos mais modernos de tratamento de águas e efluentes industriais. Muitos estudos tendentes a desenvolver tecnologia capaz de minimizar o volume e a toxidez dos efluentes industriais, a fim de evitar tais eventos, têm sido realizados (Hancock, 1999). Atualmente, por exemplo, existe uma forte tendência dentro do âmbito industrial pelo estabelecimento de tecnologias limpas, as quais poderiam permitir, em princípio, atingir o estado de descarga zero (Sundquist, 1994; Odendahl, 1994; Williamson, 1994; Evans et al., 1995). Infelizmente, a aplicabilidade deste tipo de sistema está subordinada ao desenvolvimento de processos modificados e ao estabelecimento de sistemas de reciclagem de efluentes, atividades que implicam em tecnologias não universalmente disponíveis (Centi, 1999). Devido a este fato, o estudo de novas alternativas para o tratamento e a remediação dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continua sendo uma das principais armas de

combate ao fenômeno da contaminação antropogênica. Com este propósito, muitas técnicas têm sido desenvolvidas (Hoek et al., 1999; Gulyas, 1997; Viraraghavan e Slough, 1999). Uma das técnicas mais clássicas para a degradação de espécies contaminantes tem sido a incineração. Porém a sua utilização é muito discutida visto que pode levar à formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente, tipicamente dioxinas (Iida et al., 1999; Hinshaw e Trenholm, 2001; Fabrellas et al., 2001; Huang e Buekens, 1995). Há alternativas de tratamentos baseados em processos biológicos que transformam os compostos orgânicos tóxicos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , com custos relativamente baixos (Vallecillo et al., 1999; Karlsson et al., 1999). Porém, tais procedimentos necessitam de períodos de tempo muito longos para que o efluente alcance os padrões exigidos. Dentro desta área de pesquisa, há tendências de utilização direta de enzimas imobilizadas (Wuj et al., 2000).

Tratamentos baseados em processos de transferência de fases como por exemplo adsorção, precipitação, e “air-stripping”, mostram-se bastante eficientes na depuração de efluentes, a custos relativamente baixos (Chen e Ray, 1999; Jianlong e Yi, 1999). Porém, tem-se procurado evitar estes tipos de processos, principalmente porque não eliminam as substâncias contaminantes, mas apenas as transferem para novas fases nas quais os contaminantes se encontram em maiores concentrações, tornando o problema praticamente insolúvel. Por problemas semelhantes os processos baseados na utilização de membranas também não têm sido desenvolvidos a contento. Com o avanço na área de tecnologia de polímeros e com a criação de novos materiais, tem-se conseguido melhores resultados com a utilização de processos de ultra-filtração (Wandrey e Bartkowiak, 2001; Rasmont et al., 2000), porém continua o problema da disposição do produto final, visto não se tratar de processos destrutivos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Fenóis: Ocorrência, Toxicidade e Tratamento

Nos ambientes aquáticos, os fenóis e congêneres presentes podem possuir diversas origens, como indústrias de plásticos e corantes, processamento de polpa de madeira, extração de petróleo ou como produtos de degradação de pesticidas (Melián et al., 2000). Dentro do contexto da indústria de papel e celulose, trabalhos recentes têm demonstrado o surgimento de elevadas concentrações de alquilfenóis, os quais podem ser originados nos processos de transformação química de espécies aromáticas oxigenadas, como lignina e tanino (Davì et al., 1999).

A produção mundial de fenol vem aumentando continuamente, chegando a atingir nesta última década, nos Estados Unidos, mais de 1,9 milhões de toneladas (Beltran-Heredia et al., 2001).

A presença de compostos fenólicos em rios é indesejável por causa de sua forte ação, sua toxicidade para peixes, gosto e odor desagradável produzidos quando a água contendo fenol é clorada. Os compostos fenólicos no ambiente resultam da degradação de substâncias naturais, atividades industriais, domésticas e das práticas agrícolas (Davì et al., 1999).

Os compostos fenólicos mesmo em baixas concentrações, na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , transferem à água aroma e gosto característicos, sendo tóxicos e irritantes (Davì et al., 1999).

Macromoléculas polifenólicas podem estar presentes em algumas espécies de algas marinhas, incluindo a macroalga verde e a macroalga vermelha (Davì et al., 1999). Fenóis são também encontrados em resíduos de resinas sintéticas e plásticos, de testes de borracha, de óleo de corte e de fabricação de tintas e muitos produtos químicos.

Na agricultura, compostos fenólicos são empregados como herbicidas, inseticidas ou podem ter origem na degradação de herbicidas clorofenoxicarboxílicos e herbicidas organofosforados. Além disso, alquilfenóis podem originar-se da transformação de alquilfenol polietoxilado presente em detergentes como surfactantes não iônicos.

O óleo de oliva é outra fonte de pelo menos 30 compostos fenólicos. Os principais compostos fenólicos do óleo de oliva são oleuropein, hidroxitirosol e tirosol (Tuck et al., 2002).

Em consequência do seu efeito degenerativo de proteínas, compostos fenólicos costumam provocar causticações na pele e mucosas. Quando absorvidos em doses elevadas provocam danos nos órgãos internos, como rins, coração e fígado. Devido ao grande potencial tóxico a Agência Americana de Proteção ambiental USEPA (United States Environmental Protection Agency) e a União Européia têm incluído muitos fenóis, comumente nitrofenóis e clorofenóis, em suas listas de poluentes prioritários (Melián et al., 2000). A legislação da União Européia determina que a concentração máxima admissível de fenóis em águas para abastecimento é de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto que o limite em águas destinadas ao banho é de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (Melián et al., 2000). No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA e a Fundação Nacional da Saúde FUNASA é que estabelecem os limites para os compostos fenólicos respectivamente na classificação da água e na água destinada exclusivamente para o consumo humano.

A resolução CONAMA 020/86 em seu artigo 21 estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente nos corpos d'água, com índice de fenóis máximos de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . A mesma resolução estabelece em seu artigo 4º que os limites para águas de classe 1 e em seu artigo 5º para classe 2 são respectivamente  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  para o índice de fenóis,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  para pentaclorofenol e para 2,4,6 triclorofenol. A Portaria FUNASA 1469/2000 do Ministério da Saúde, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade determina em seu artigo 14 os limites de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  para o 2,4,6 triclorofenol e  $9 \mu\text{g L}^{-1}$  para o pentaclorofenol.

Para tratamento de efluentes contendo estes contaminantes, diferentes métodos têm sido propostos. Em função do nível de concentração do fenol, da eficiência do processo, da facilidade de controle, da segurança e do custo, procede-se a escolha do tratamento adequado (CONAMA, 1986).



Porém, na maioria das vezes a concentração de fenol é muito alta para tratamentos biológicos diretos, exigindo muito tempo para alcançar eficiências não muito regulares. Dentro deste contexto, a biodegradação do fenol tem sido descrita somente após 30 dias de tratamento (Karlsson et al., 1999).

É de grande interesse para as atividades industriais o desenvolvimento de processos acessíveis e eficientes, para o tratamento de efluentes com níveis reduzidos de fenóis ou derivados (Peralta-Zamora et al., 1999). Numerosos processos têm sido estudados, como as oxidações químicas, tratamento eletroquímico, oxidação por via úmida, oxidação fotocatalítica, oxidação fotoeletroquímica, processos em condição supercrítica ou incineração. Alguns destes processos necessitam de condições termodinâmicas drásticas, sendo por isso de alto custo.

Em suma, a oxidação de uma solução aquosa diluída de poluentes orgânicos usando oxigênio ou ar durante uma catálise heterogênea têm sido bastante documentada como um processo alternativo no qual compostos orgânicos são oxidados a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em fotorreatores (Schmidt et al., 1999; Sýkora et al., 1997; Yamatz et al., 2001; Lopez et al., 2000; Modestov e Lev, 1998).

## **2.2. Indústria de Papel e Celulose**

### **2.2.1. A Madeira**

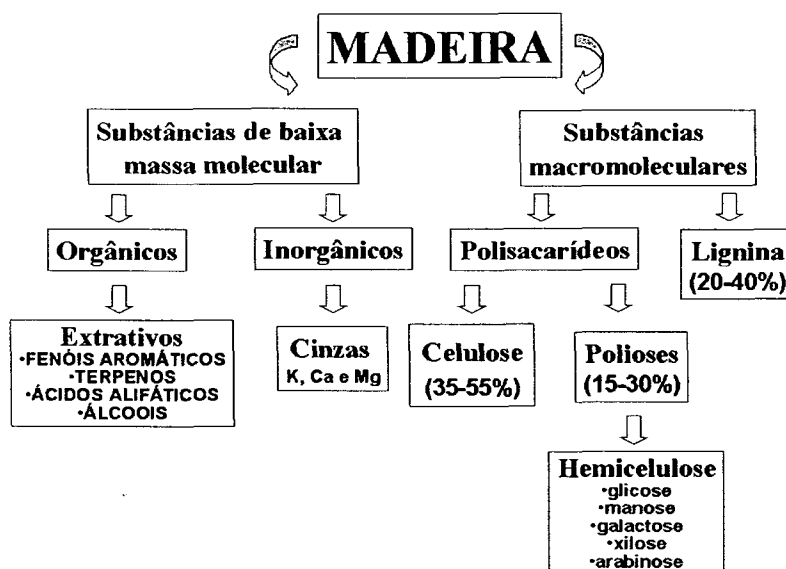
A madeira é a matéria prima mais antiga. Milhares de anos atrás, quando florestas gigantes cobriam grandes áreas da superfície da terra, o homem primitivo usava a madeira como combustível e ferramentas. Durante a pré-história e períodos históricos a madeira foi usada não somente como material para construção, mas também foi ganhando cada vez mais importância como matéria prima para a produção de carvão, alcatrão e breu. Posteriormente, a madeira tornou-se a substância básica para a produção de polpa e papel, sendo atualmente considerada um dos produtos naturais de maior relevância (Fengel e Wegener, 1984).

Cerca de um terço da superfície não submersa da Terra é coberta por florestas, o que representa um estoque total de aproximadamente 300.000 milhões  $\text{m}^3$  (Steinlin, 1979, in Fengel e Wegener, 1984). Desta quantidade, 2.600 milhões de  $\text{m}^3$  são

colhidos cada ano. Este volume representa cerca de 1.300 milhões de toneladas de madeira, uma quantidade aproximadamente igual à produção mundial de grãos ( $1500 \times 10^6$  t), duas vezes a produção de aço ( $700 \times 10^6$  t) ou cimento ( $760 \times 10^6$  t) e 27 vezes a produção de plásticos ( $48 \times 10^6$  t) (Statistisches Bundesamt, 1981 in Fengel e Wegener, 1984).

A madeira é um biopolímero tri-dimensional composto, primordialmente, de celulose, hemiceluloses e lignina (ver Figura 1). Estes polímeros formam a parede celular da madeira e são responsáveis pela maioria das suas propriedades físicas e químicas. De forma simplificada, pode-se dizer que a celulose forma um esqueleto imerso numa matriz de hemicelulose em que lignina age como material aglutinante. O comprimento mínimo de uma molécula de celulose nativa é de 5.000 nm, correspondente a uma cadeia com cerca de 10.000 unidades glicosídicas. O menor elemento constituinte do esqueleto celulósico é considerado por muitos autores como sendo uma fibrila elementar. Esta fibrila é formada por um feixe paralelo de 36 moléculas de celulose ligadas entre si por meio de pontes de hidrogênio. Essas moléculas de celulose formam regiões ordenadas (regiões cristalinas ou cristalitos) que se mesclam, sem delimitação alguma, com regiões desordenadas ou amorfas. Na celulose nativa, o comprimento de um cristalito pode variar de 100 a 250 nm. De acordo com esse modelo, a molécula de celulose pode se estender através de diversos cristalitos (Lepage, 1986).

As fibrilas ou micelas são agregadas em unidades maiores chamadas microfibrilas que tem 10-20 nm de largura, visíveis em microscópio eletrônico. As microfibrilas são combinadas em macrofibrilas e lamelas, que podem ser separadas mecanicamente das fibras. Moléculas desordenadas de celulose, bem como de lignina e hemicelulose, estão localizadas nos espaços entre as microfibrilas. As hemiceluloses são consideradas amorfas, embora sejam aparentemente orientadas na mesma direção das microfibrilas de celulose. A lignina também é amorfa, além de ser isotrópica (Lepage, 1986).



**Figura 1.** Esquema geral dos componentes químicos da madeira  
(Fengel e Wegener, 1984).

### 2.2.2. Aspectos Ambientais da Fabricação de Papel

A industrialização de papel gera quantidades significativas de efluentes, chegando a 60 m<sup>3</sup> por tonelada de papel produzido. Estes efluentes são potencialmente poluentes, com elevada turbidez, cor, sólidos suspensos, e demanda química de oxigênio e baixas concentrações de oxigênio dissolvido. De fato, em levantamentos efetuados nas indústrias do Reino Unido constatou-se que a demanda química de oxigênio pode estar acima de 11.000 mg L<sup>-1</sup> (Thompson et al., 2001).

Muitas vezes estes produtos são industrializados numa mesma unidade industrial, sendo que se obtêm a celulose em uma etapa e o papel em etapa posterior. A matéria prima (madeira) é descascada, cortada em pequenas toras, sendo então transformada em lascas ou cavacos, e reduzidas à polpa por meio de vários processos, como o sulfato (Kraft), sulfito, soda, por digestão química ou por processos mecânicos. As fibras são então clareadas em menor ou maior grau conforme o fim a que se destina o produto final. A polpa é então transformada em folhas de papel ao ser submetida ao tratamento por uma série de cilindros rotativos em linha aquecidos, sendo todos de grande porte e a grande velocidade. Os resíduos são os restos de madeira, os licores da digestão nos diferentes processos químicos e os do branqueamento. A água é inicialmente utilizada na lavagem das fibras retiradas por

processos mecânicos, ficando contaminadas pela lignina que ligava as fibras à celulose. No processo Kraft o licor negro oriundo do cozimento é pré-concentrado e queimado para o aquecimento das caldeiras. Porém ocorrem perdas de águas contaminadas em várias etapas do processo, tais como, na concentração do licor, no resfriamento, nas bombas, nas lavagens e vazamentos em geral. A água é também utilizada na lavagem das toras, dos cavacos e da massa cozida (no filtro a vácuo).

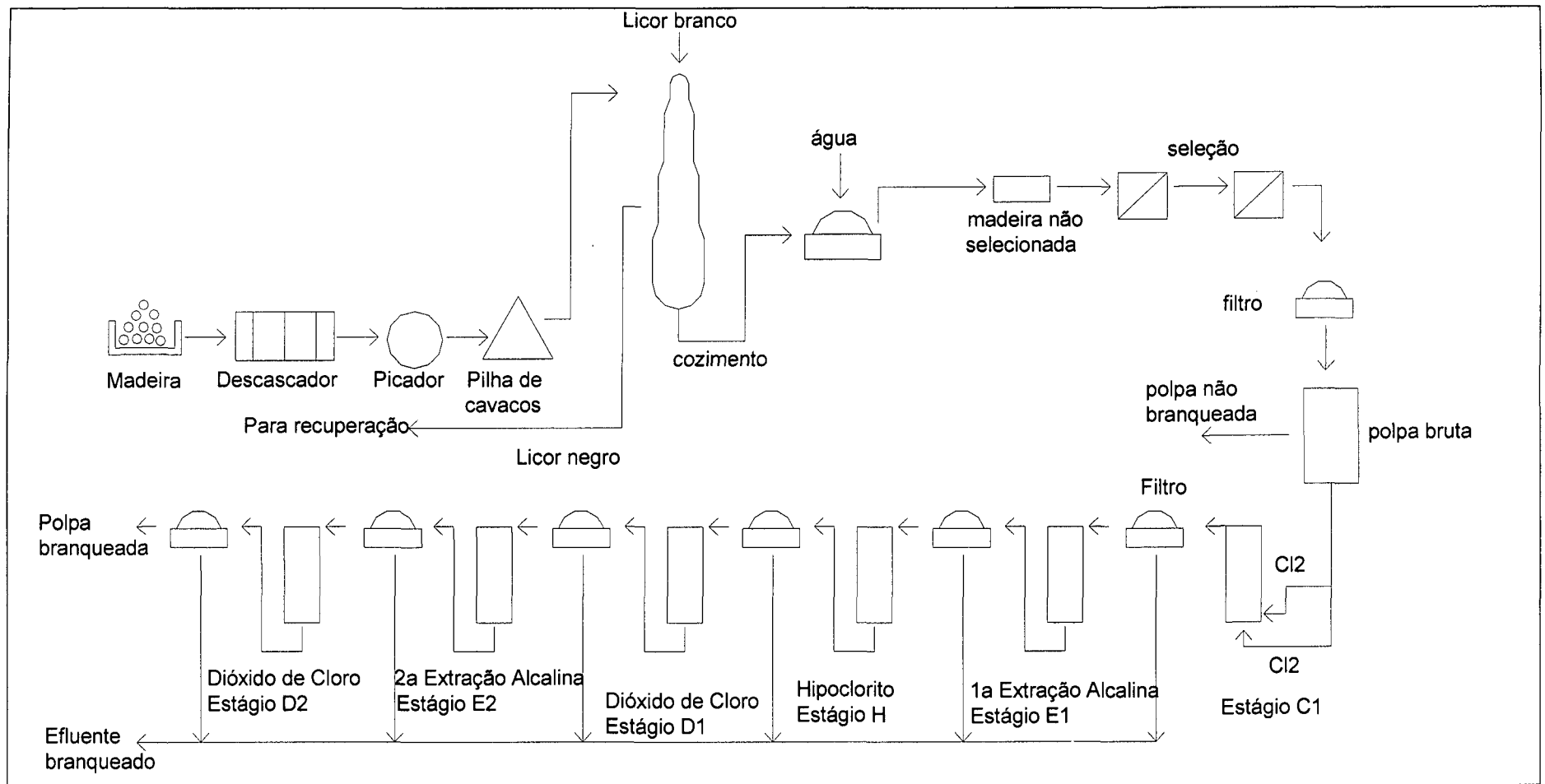
O alveijamento das fibras, os evaporadores e as máquinas de papel e celulose são respectivamente nesta ordem os que provocam o maior número de despejos. Com relação à carga poluidora, o licor sulfitico é o principal (rico em açúcar de madeira), sendo as principais fontes as descargas dos cozinhadores, dos condensados, dos chuveiros lavadores de gás, da preparação dos ácidos, das perdas de reagentes e das caldeiras de recuperação. Já o despejo da polpa obtida pelos processos já descritos e pelo fato do seu licor negro ser previamente concentrado e queimado, apresenta poucas substâncias poluidoras como a lignina. No processo semiquímico, os despejos apresentam uma alta DQO e teores de sólidos suspensos elevados, oriundos dos cozinhadores e condensados.

Em 1987 a produção mundial de papel e polpas de madeira foi estimada em 227 e 50 milhões de toneladas, respectivamente (Durán e Esposito, 1993). O Brasil é o maior produtor de celulose de eucalipto (*Eucalyptus Grandis*) da América do Sul, cuja produção atinge 6 milhões de toneladas de polpa por ano, das quais, 98% é branqueada (Mansilla et al.; 2001). Esperava-se que com a massificação dos meios computacionais, principalmente aqueles associados à rede mundial de computadores, a demanda por papel diminuísse significativamente. Paradoxalmente, isto não tem acontecido e a demanda por este produto continua aumentando. Para enfatizar a veracidade do exposto, temos que a produção mundial de papel e polpas de madeira foi no ano de 2002, respectivamente de 322 e 98 milhões de toneladas (Québec Forest Industries Association, 2003). O mais importante produto da conversão química da madeira é a polpa.

Por estes e outros motivos, a indústria de papel e celulose libera diariamente mais de 62 milhões de metros cúbicos de efluentes, o que corresponde ao consumo doméstico de água de aproximadamente 200 milhões de pessoas (Sant'Anna, 1992). Embora a modificação de processos tenha contribuído à diminuição do volume de efluentes, o impacto ambiental causado por estas descargas líquidas continua sendo um problema de caráter grave (Maartens, 2002).

O processo de polpação predominante no mundo, denominado Kraft (Figura 2), é responsável pela geração de efluentes com alta demanda bioquímica de oxigênio, turbidez, cor, sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (Araújo et al., 1991, Alejandre et al., 1998). Posteriores etapas de branqueamento, universalmente realizadas através de cloração (Figura 2), levam à formação de um grupo de compostos de estrutura diversa, denominados “cloroligninas” (Kirkpatrick, 1991, Fortny et al., 1999). Os efluentes resultantes deste processo de branqueamento são fortemente coloridos e contêm muitas substâncias orgânicas, principalmente fenóis clorados, as quais apresentam toxicidade para muitos organismos aquáticos e alta resistência à degradação microbiana (Caron e Reeve, 1992; Durán e Esposito, 1993). Mais de 300 compostos orgânicos têm sido detectados em efluentes de branqueamento, alguns de reconhecido efeito tóxico e/ou genotóxico (ex. fenóis clorados, derivados de catecol e guaiacol, dioxinas, etc.).

Atualmente existe uma forte tendência pela utilização de processos de branqueamento isentos de cloro elementar (processos ECF, Elemental Chlorine Free) e inclusive, isentos de qualquer insumo clorado (processos TCF, Totally Chlorine Free). Estes novos procedimentos permitem uma significativa redução da concentração de compostos organoclorados adsorvíveis (AOX) no efluente (Sundquist, 1994; Gonzalez e Zaror, 2002). No entanto, alguns estudos demonstram que a toxicidade dos efluentes da indústria papeleira não é uma função exclusiva do teor de AOX. Isto é, a utilização desta nova tecnologia de branqueamento permite reduzir a níveis próximos de zero o teor de AOX nos efluentes, entretanto, a toxicidade apresentada pelos resíduos continua sendo bastante elevada (Evans et al., 1995).

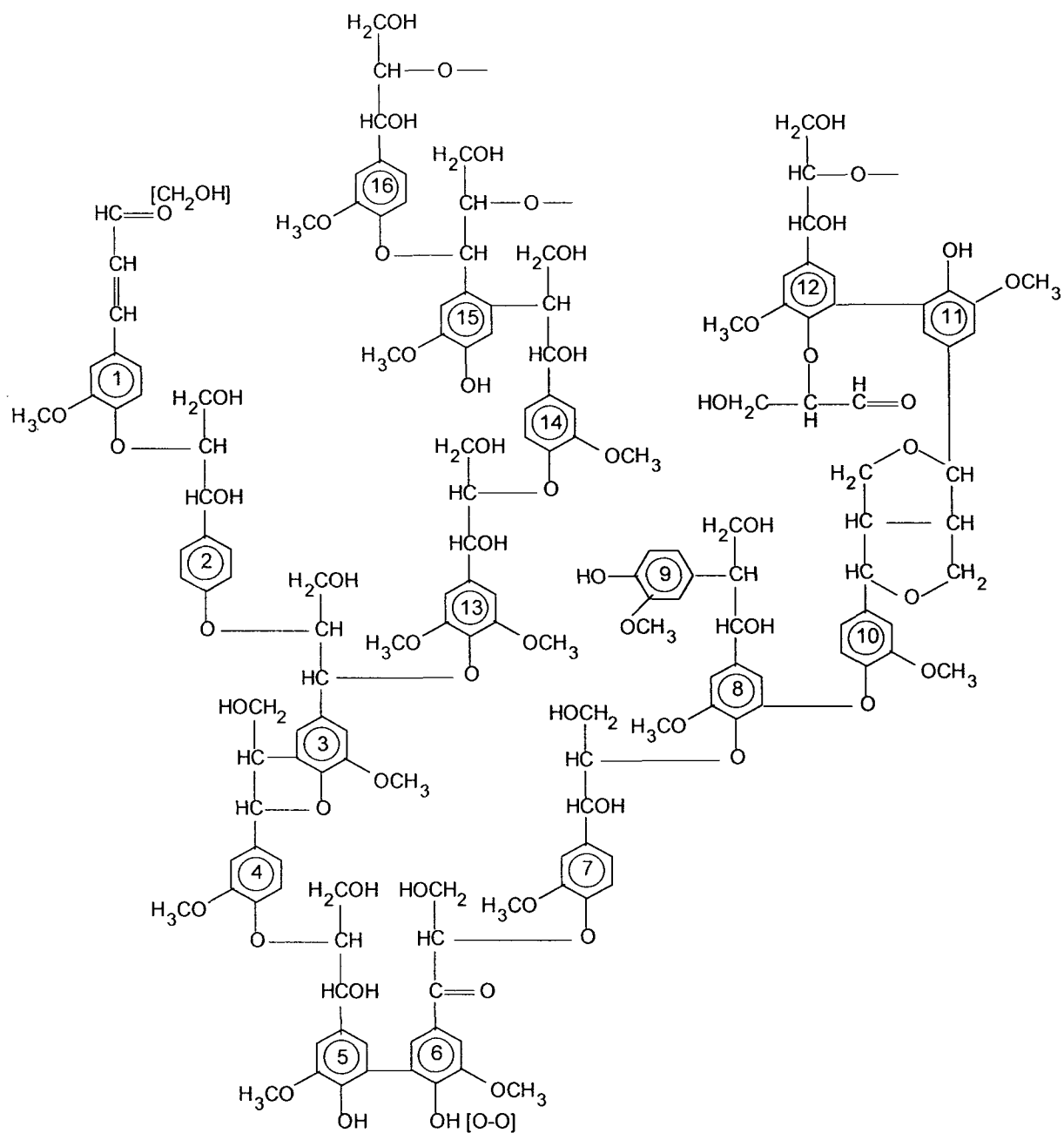


**Figura 2.** Processo Kraft de polpação e branqueamento convencional da polpa (Krigstade & Lindstron 1984).

Para se ter uma visão adequada em relação ao potencial poluente dos resíduos de polpação ou branqueamento é importante considerar, previamente, que ambos processos são destinados à remoção de lignina. Observando-se a estrutura química deste polímero natural (Figura 3), e levando-se em consideração o vigor de um processo de polpação química, destinado a fragmentar e solubilizar a lignina, é possível imaginar a quantidade de espécies que podem surgir nesta etapa. Entretanto, do ponto de vista ambiental o maior problema está representado pelas etapas de branqueamento envolvendo cloro. As reações de oxidação, substituição e adição pelo cloro levam a uma substancial despolimerização da lignina, assim como à introdução do cloro e vários grupos ácidos na estrutura (Figura 4). Como resultado, parte da lignina residual se dissolve no efluente da etapa de cloração, formando espécies químicas genericamente apresentadas na Tabela 1 e especificamente citadas na Figura 5.

**Tabela 1.** Grupo de compostos organoclorados identificados no efluente de branqueamento (Letelier, 1995).

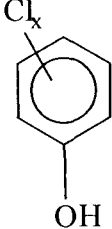
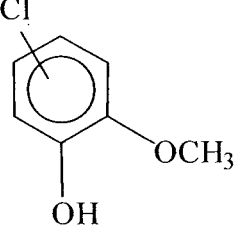
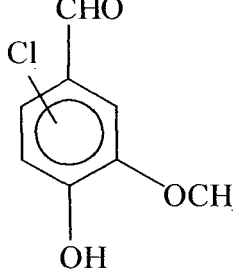
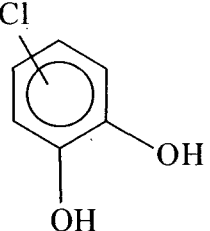
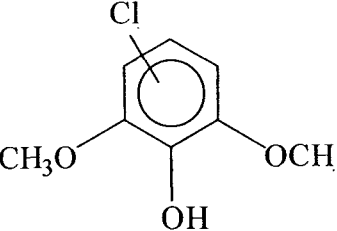
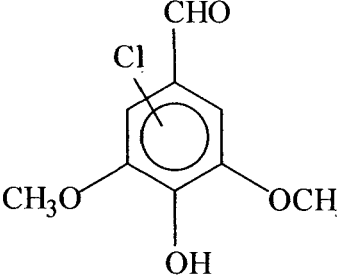
<b>Tipo</b>	<b>Nº de Variedades</b>	<b>Quantidade (g/t de polpa)</b>
Ácidos clorados	40	Acima de 500
Clorofenóis	40	Acima de 100
Aldeídos e cetonas cloradas	45	500
Ácidos carboxílicos	45	-
Outros derivados	20	-



**Figura 3.** Modelo estrutural proposto para a molécula de lignina. (segundo Adler, 1977 in Fengel 1984 p.144).





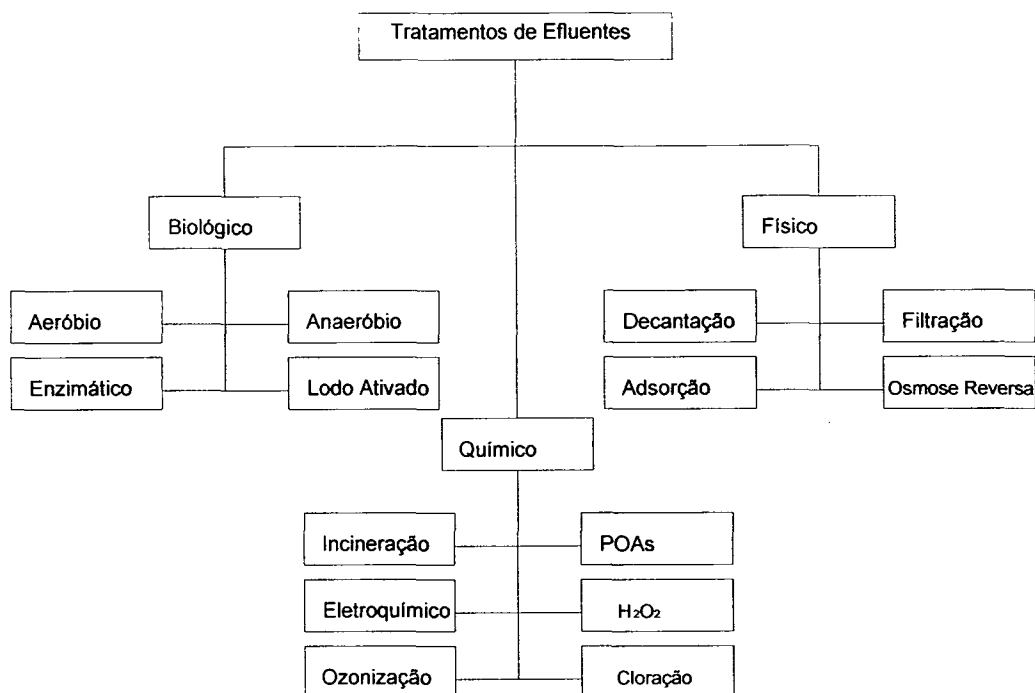
 <p>Fenóis clorados</p>	 <p>Guaiacóis clorados</p>	 <p>Vanilinas cloradas</p>
 <p>Catecóis clorados</p>	 <p>Seringóis clorados</p>	 <p>Seringaldeídos clorados</p>

**Figura 5.** Compostos fenólicos de elevada toxicidade identificados com maior frequência nos resíduos de branqueamento (Letelier, 1995).

### 2.3. Tratamento Convencional de Resíduos

Para se definir o método mais adequado de tratamento é essencial o conhecimento do efluente por meio de análises físico-químicas, químicas e biológicas, a água que irá recebê-lo e as condições em que se deseja disponibilizar os efluentes. No Brasil, os métodos de tratamentos de efluentes mais utilizados são os físicos, físico-químicos e biológicos.

Os processos devem ser direcionados em função do tipo de efluente a ser tratado, tendo em vista que cada efluente apresenta a sua complexidade em função dos diferentes compostos químicos orgânicos e inorgânicos presentes em sua composição. Os processos disponíveis atualmente podem ser resumidos conforme a Figura 6.



**Figura 6.** Processos disponíveis para o tratamento de resíduos industriais.

### 2.3.1. Processos Biológicos

Os processos biológicos são utilizados com frequência, pois permitem que ocorra a transformação dos compostos orgânicos tóxicos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ou em  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  (Karlsson et al., 1999). No Brasil, nas últimas décadas estes processos tiveram um significativo avanço em desempenho e efeitos purificadores. São baseados na otimização artificial e controlada da degradação que iria ocorrer naturalmente no receptor do efluente (rio, lago ou mar). Porém como a carga do efluente é muito grande o receptor sofreria um desequilíbrio, razão pela qual deve-se pela aceleração do processo bioquímico, degradar o efluente a níveis toleráveis pelo receptor. Estes processos utilizam lodo ativado em tanques e podem ser anaeróbios e aeróbios, que ao final do processo fornecem um líquido com uma carga que pode ser assimilada pelo corpo d'água receptor.

Não raras vezes após este tratamento, por ainda apresentarem cargas poluidoras elevadas, há a necessidade de serem enviados para lagoas aeróbias, anaeróbias e ou mistas, sendo que o tempo de residência nestas pode chegar a semanas. Há ainda outro

tipo de aeração que é proporcionado por algas fotossintéticas que liberam oxigênio, requerendo áreas maiores e maiores tempos de residência e nem todos os efluentes são apropriados a este tipo de tratamento (Silva e Simões, 1999).

#### **2.3.1.1. Processos Aeróbios**

São processos fundamentados na utilização de bactérias e fungos que necessitam da presença de oxigênio molecular, comoceptor de elétrons, levando à formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Metcalf & Eddy, 1991), sendo os seguintes os mais comumente utilizados.

##### **2.3.1.1.1. Filtração Biológica**

O contato do esgoto afluyente com a massa biológica contida na filtração biológica realiza uma oxidação bioquímica. O mecanismo do processo é caracterizado pela alimentação e percolação contínua de esgoto através do meio suporte. A continuidade da passagem dos esgotos nos interstícios promove o crescimento e a aderência de massa biológica na superfície do meio suporte. Esta aderência é favorecida pela predominância de colônias gelatinosas (Zooglea), mantendo suficiente período de contato da biomassa com o esgoto. O processo é similar ao de lodos ativados, sendo que na biofiltração a massa biológica permanece fixa (biomassa estática) e no processo de lodos ativados a massa biológica é móvel, atravessando os esgotos retidos no tanque de aeração, através da recirculação do lodo (biomassa dinâmica). As condições necessárias à reação bioquímica aeróbia exigem ampla ventilação através dos interstícios, suficiente para manter o suprimento de oxigênio. As condições favoráveis à adsorção da matéria orgânica, das bactérias aeróbias e anaeróbias, e a preservação de ambiente úmido e ventilação, garantem a oxidação (combustão úmida) dos compostos, gerando como subproduto gás carbônico, ácido nítrico e ácido sulfúrico. As substâncias alcalinas contidas nos esgotos neutralizam os ácidos, transformando-os em sais solúveis (carbonatos, nitratos e sulfatos) e em água. Quanto ao gás carbônico, parte permanece em solução ou se desprende na atmosfera. A atividade biológica do processo favorece o desenvolvimento de uma variedade de

microorganismos constituídos de bactérias aeróbias, facultativas e anaeróbias, com predominância das facultativas, sendo que também estão presentes fungos nas camadas aeróbias que competem com as bactérias no consumo de alimentos (Metcalf & Eddy, 1981).

#### **2.3.1.1.2. Lodos Ativados**

Lodo ativado é o floco produzido num esgoto bruto ou decantado pelo crescimento de bactérias zoogléias ou outros organismos, na presença de oxigênio dissolvido e acumulado em concentração suficiente graças o retorno de outros flocos previamente formados.

É um processo biológico onde o esgoto afluente e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados (em tanques de aeração). Na sequência há a separação deste lodo, do esgoto tratado. O lodo ativado retorna para o processo ou é retirado para tratamento específico ou destino final, enquanto o esgoto tratado passa para o vertedouro do decantador no qual ocorreu a separação. As necessidades de oxigênio dos flocos são elevadas, sendo necessário suprir oxigênio ao processo, por absorção forçada da atmosfera ou por injeção de ar no meio líquido. Como a quantidade de flocos é relativamente pequena, são necessários um tempo muito longo e um volume de tanque muito grande. Por este fato mantem-se uma concentração elevada de flocos, através do retorno contínuo do lodo do decantador secundário aos tanques de aeração (Jordão et al., 1995).

Os principais inconvenientes associados ao tratamento biológico com lodo ativado são o alto custo de implementação e a formação de grandes quantidades de lodo (biomassa), que também adsorve metais, o que dificulta a sua disposição final (Jordão et al., 1995).

Entre as soluções possíveis para os sistemas de disposição final, pode-se relacionar:

- aterros sanitários,
- incineração,

- usos agrícolas, incluem diversas opções, entre as quais: aplicação no solo com fins agrícolas; aplicação em áreas de reflorestamento; produção de composto ou fertilizante organo-mineral; distribuição e venda;
- restauração de terras;
- reuso industrial, com diversas opções: produção de agregado leve para a construção civil; incorporação do lodo à fabricação de cimento e de produtos cerâmicos;
- lançamento no oceano (Jordão et al., 1995).

#### **2.3.1.1.3. Valos de Oxidação**

Com os mesmos princípios básicos do processo de lodo ativado, porém com períodos de aeração maiores do que os comumente adotados nos processos convencionais, e com características que o incluem entre a modalidade de aeração prolongada ou oxidação total. Este processo tem apresentado uma ampla aplicação e devido às suas características construtivas e operacionais adquiriu denominações diversas, tais como: unidades propriamente ditas de “Valos de Oxidação”; “Valos de Fluxo Orbital”; “Carroussel”; “Orbal”; Boat Clarifier”, etc (Jordão et al., 1995).

São unidades compactadas de tratamento por meio de aeração prolongada. Tem por objetivo concentrar os fenômenos físicos, químicos e biológicos em um número mínimo de unidades de tratamento, sem prejuízo do nível elevado de eficiência que caracteriza o processo no que se refere à redução de DBO e possível nitrificação-desnitrificação.

Um conjunto de Valo de Oxidação é basicamente composto dos seguintes componentes: dispositivo de entrada; tanque de aeração; rotor de aeração; e dispositivo de saída.

#### **2.3.1.1.4. Lagoas de Estabilização**

São sistemas de tratamento biológico em que a estabilização da matéria orgânica é realizada pela oxidação bacteriológica (oxidação aeróbia ou fermentação anaeróbia) e/ou redução fotossintética das algas (Jordão et al., 1995). As lagoas costumam ser classificadas segundo a forma predominante em que se dá a

estabilização da matéria orgânica, em: aeróbias, facultativas, estritamente aeróbias, de maturação, aeradas, e com macrófitas (Jordão et al., 1995).

#### **2.3.1.2. Processos Anaeróbios**

Tratamento anaeróbio de efluente envolve a decomposição da matéria orgânica e inorgânica na ausência de oxigênio molecular (Jordão et al., 1995).

Os microorganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica são geralmente divididos em dois grupos. O primeiro grupo hidrolisa e fermenta compostos orgânicos complexos à simples ácidos orgânicos, sendo os mais comuns o acético e o propiônico. Este grupo de microorganismos consiste de bactérias facultativas e anaeróbias, chamadas de formadores de ácido. O segundo grupo converte o ácido orgânico formado pelo primeiro grupo à gás metano e dióxido de carbono. As bactérias responsáveis por esta conversão são estritamente anaeróbias e são chamadas de formadoras de metano. As mais importantes bactérias deste grupo são as que degradam ácido acético e ácido propiônico. Elas têm uma velocidade de crescimento muito lenta, e como resultado, seu metabolismo é geralmente considerado razão limitante no tratamento anaeróbio de um efluente orgânico. É nesta segunda etapa que realmente a estabilização do efluente é realizada pela conversão dos ácidos orgânicos em metano e dióxido de carbono, pelas bactérias formadoras de metano, sendo que algumas formas de nitrogênio, enxofre e carbono participam como aceptores de elétrons ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_2$ ).

As vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio de um efluente orgânico, quando comparadas ao tratamento aeróbio, originam-se diretamente da lenta razão de crescimento dos formadores de metano. De interesse particular são aqueles formadores de metano responsáveis pela fermentação dos ácidos acético e propiônico (Jordão et al., 1995).

O principal objetivo da aplicação deste tipo de processo é a remoção da matéria orgânica, comumente avaliada sob a forma de DBO, DQO e COT.

### 2.3.1.3. Processos Enzimáticos

Atualmente tem-se estudado o emprego de enzimas no tratamento biológico de efluentes, porém os processos enzimáticos somente serão viáveis economicamente se as enzimas forem imobilizadas (Manahan, 1997; Edwards et al., 1999).

A exemplo temos a capacidade de biorremediação da *Absidia fusca* Linnemann, para diferentes classes de xenobióticos (compostos derivados de lignina, compostos cloroaromáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) presentes em solos contaminados, águas e sedimentos colocando em risco significativo o meio ambiente e a saúde humana. Duas origens diferentes foram comparadas: uma oriunda de uma coleção oficial e crescida em condições não induzidas e outra isolada durante o curso de inspeção de flora fungal num solo poluído do Annaba (Algeria). Todos os dados foram analisados e submetidos a tratamento estatístico. A *A. fusca* isolada de um solo poluído foi capaz de degradar eficientemente a maioria dos xenobióticos testados, particularmente: pentaclorofenol, fenol, catecol, guaiacol e ácido ferúlico (Guiraud et al., 2003).

A imobilização de microorganismos em membranas de ultrafiltração a partir de poliacrilonitrila quimicamente modificada, com hidrazina hidratada e glutaraldeído, e com *Agrobacterium radiobacter*, *Staphilococcus seiur* e *Pseudomonas diminuta* imobilizados, mostrou-se eficiente na degradação de fenol e cianeto. O coeficiente de biodegradação atingiu 36% para o fenol e 20,3% para o cianeto (Kowalska et al., 1998).

As enzimas lignolíticas (lignina peroxidase e manganês peroxidase), obtidas a partir de culturas de fungos de decomposição branca (ex: *P. Chrysosporium*, *T. villosa*, *T. versicolor*), possuem a capacidade de degradar um número considerável de substâncias tóxicas e persistentes. Um exemplo característico ficou demonstrado em estudos nos quais se observou a remoção de 100% de DCP após 5h de tratamento e de 75% a 80% de PCP após 24h de tratamento, com uso de colônias de *Coriolus versicolor*. As enzimas lignolíticas apresentam ainda a vantagem de possuírem uma baixa especificidade, o que lhes permite serem aplicados no tratamento de resíduos com uma grande variedade de espécies químicas. Estas enzimas têm sido utilizadas



com êxito na degradação de poluentes ambientais tais como lignina, fenol, clorofenóis e compostos organoclorados (Edwards et al., 1999 ).

### 2.3.2. Processos Físicos

São utilizados como um pré-tratamento para as fases seguintes do tratamento com o objetivo de preservar os equipamentos localizados a jusante, como bombas, válvulas, agitadores e a própria tubulação, evitando desgaste por abrasão e entupimento (Silva et al., 1999).

Sua finalidade é separar os sólidos de maior dimensão e os líquidos imiscíveis em água. Os sólidos podem flutuar no líquido (cavacos), manter-se em suspensão (fibras, areia fina), formar depósitos (areia grossa, partículas de metal). Constan de grades, peneiras estáticas, peneiras rotativas, caixas de sedimentação e até de filtros de areia de alta gramatura, quando se tratar de sólidos. Os líquidos imiscíveis são basicamente óleos e gordura, constituídos por matéria orgânica flutuante ou precipitante e às vezes sob a forma de espumas, que podem ser separados por flotores, decantadores e tanques de remoção (Silva et al., 1999).

Nas etapas seguintes, estes processos podem ser subdivididos de acordo com as suas características de aplicações em:

**Processo de separação de fases** constituído pela sedimentação, filtração, decantação, centrifugação e flotação; **processo de transição de fases** constituído pela destilação, evaporação e cristalização; **processo de transferência de fases** constituído pela extração por solventes e pela adsorção; **processo de separação molecular**, onde são utilizadas membranas seletivas para cada uma das diferentes técnicas, constituindo assim a hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise.

Tendo em vista que estes processos, apesar de serem eficientes quanto à depuração dos efluentes, não promovem a degradação dos contaminantes, mas apenas os transfere para novas fases em concentração maior, persistindo ainda o problema do destino final; são então utilizados nas etapas de pré-tratamento e polimento final (Metcalf & Eddy, 1991).

**2.3.2.1. Osmose Reversa** Consta basicamente da separação de sólidos dissolvidos das moléculas d'água, através de membranas poliméricas de acetato de celulose, que permitem apenas às moléculas de água passarem por suas microporosidades, vindo a constituir a chamada água recuperada.

Este processo já vem sendo utilizado há tempos no tratamento de águas para alimentação de caldeiras de alta pressão, purificação de água para indústria eletrônica e em alguns países a dessalinização de água para abastecimento público e industrial. Apresenta a vantagem do baixo consumo de energia, porém sua limitação se manifesta quando há presença de colóides na água ou em caso de precipitação de sais na mesma, bloqueando as membranas (Silva e Simões, 1999).

#### **2.3.2.2. Ultrafiltração**

O elemento filtrante neste processo consiste de uma membrana, através da qual a água a ser tratada é bombeada e a pressão hidrostática impele as moléculas pequenas, como a da água e de outras substâncias de baixo peso molecular. Estas membranas são fabricadas em resinas de policarbonato, olefinas substituídas e complexos de polieletrólitos, sendo de manuseio mais fácil que as membranas para osmose reversa, visto que podem ser manuseadas a seco e resistem a solventes orgânicos, temperatura e pH. Como emprego industrial cita-se a recuperação de tintas de base (primers) solúveis aplicadas por eletrodeposição na indústria automobilística. É também usada nos países desenvolvidos, para recuperar proteínas do soro do queijo, na indústria de laticínios, que serão adicionadas à ração animal. Na concentração de emulsões de óleos de máquinas refrigeradas a líquidos, separação de colóides, emulsões e produtos químicos da indústria têxtil, separações biológicas, esterilização e estabilização de cervejas e vinhos e na concentração de organismos para análise da poluição da água (Silva e Simões, 1999).

#### **2.3.2.3. Ultracentrifugação**

É um método que ainda não teve aplicação no tratamento de efluentes, baseia-se na utilização da força centrífuga em alta intensidade, conseguida a partir de altas

rotações. Consegue-se com esta técnica elevados coeficientes de sedimentação para a separação de frações subcelulares, como das proteínas. É tradicionalmente utilizada na pesquisa médica, na indústria de perfumaria e de semicondutores, na indústria de alimentos para a separação de bactérias, vírus e proteínas; e na análise de águas relativas à biomassa, pesticidas e minerais (Silva e Simões, 1999).

Este método poderia ser utilizado nas plantas de tratamento de efluentes do setor papelero, como um tratamento terciário. Na prática o tratamento terciário é raramente aplicado, no entanto seu uso pode ser intensificado à medida que a legislação torne-se mais restritiva (Thompson e Forster, 2003).

#### **2.3.2.4. Separação Magnética**

Baseado na geração de um campo magnético de alta intensidade, este método é utilizado para concentração ou purificação de substâncias dissolvidas na água. A exemplo na recuperação de materiais metálicos (ferrosos) no tratamento de esgoto doméstico. Aplicado no beneficiamento de produtos industriais como caulim, minérios de ferro, molibdênio, platina, titânio, tungstênio e urânio; separação entre enxofre e carvão, remoção de cinzas e de partículas metálicas do efluente gasoso de moinhos na fabricação do aço. Na medicina: separação de células do sangue, enzimas, catalisadores, em aplicações diagnósticas ou terapêuticas (Silva e Simões, 1999).

#### **2.3.2.5. Adsorção**

Separam-se por este método moléculas dissolvidas em líquidos, em especial na água mesmo em baixas concentrações ou gases. Dentre os materiais utilizados na adsorção, o carvão ativado é o mais difundido quer como leito ou pulverizado, onde muitas vezes as partículas são atraídas sem reação química, constituindo um fenômeno essencialmente físico que pode ser explicado pelas forças de Van der Waals ou pela porosidade. Em muitos casos pode ser recuperado após o uso (Silva e Simões, 1999).

### **2.3.3. Processos Físico-Químicos**

São aqueles nos quais se procede a neutralização (correção de pH), correção de temperatura, diminuição de cor e turbidez e também floculação do efluente.

Os sais formados no acerto do pH, servirão posteriormente, inclusive para a alimentação e equilíbrio nutricional dos organismos da bacia biológica, no caso da mesma existir. São então adicionados os floculantes, sulfato de alumínio, cloreto férrico, polímeros, que induzem a decantação ou flotação mais eficiente do efluente. Porém para vários processos industriais, em especial os orgânicos, estes métodos são insuficientes para remover completamente as impurezas, em especial a cor e a DBO. Nestas etapas de tratamento consegue-se também um acerto de temperatura, tendo em vista o tempo de residência necessário do efluente (Silva e Simões, 1999).

#### **2.3.3.1. Troca Iônica**

As resinas de troca iônica permitem a remoção por substituição seletiva de íons dissolvidos indesejáveis, por outros como cloro, sódio ou hidroxila. Estas resinas são confiáveis, estáveis e de fácil regeneração. Sua aplicação industrial mais tradicional é na desmineralização d'água para caldeiras de alta pressão (Silva e Simões, 1999).

#### **2.3.3.2. Eletrodialise**

Baseia-se na propriedade eletroquímica das substâncias, migrarem para um ou outro elemento, na forma de íons, quando na presença de um cátodo e de um anodo, mergulhados no líquido e sujeitos a uma corrente elétrica contínua. Na prática a separação dos compostos é feita por membranas catiônicas ou aniônicas imersas no líquido. Esta técnica será de grande aplicação como forma de purificação de água para reuso, mas apresenta ainda problemas em relação ao tamanho das membranas e consumo de energia elétrica (Silva e Simões, 1999).

#### **2.3.4. Processos Químicos**

Os processos químicos de tratamento, vem sendo estudados ultimamente com bastante interesse para o tratamento de efluentes industriais, em especial à aqueles que se mostram resistentes à degradação biológica.

O tratamento químico mais utilizado até a presente data é o aplicado na desinfecção das águas, quer seja potável para consumo humano quer para o tratamento de piscinas, tendo como agente ativo o cloro sob a forma de hipoclorito de sódio, adicionado nas concentrações de 1 a 3 mg L<sup>-1</sup>. Um dos inconvenientes do uso do cloro no tratamento da água para consumo humano é a possibilidade de ocorrer a formação de trihalometanos (THM), como por exemplo o clorofórmio; apesar do cloro ter um papel de suma importância na prevenção de doenças hidro transmissíveis (Metcalf & Eddy, 1991).

#### **2.4. Tratamento de resíduos papaleiros**

As técnicas universalmente utilizadas na descontaminação de efluentes derivados da indústria papaleira estão representadas por lagoas aeróbicas e lodos ativados (Durán e Esposito, 1993). Em geral, tratamentos anaeróbicos são pouco utilizados (Rintala e Puhakka, 1994).

Normalmente, a toxicidade aguda é eliminada nas lagoas aeróbicas. Entretanto, ligninas cloradas de elevada massa molecular são resistentes à degradação por consórcios de bactérias isoladas destas lagoas (Eriksson e Kolar, 1985). Estes aspectos têm sido discutidos por Roy-Arcand e Archivald, 1993.

O sistema de lodos permite uma redução mais significativa de compostos clorados (40%), em comparação aos resultados conseguidos em lagoas aeróbicas (25%), (Eriksson, 1992). O processo consiste, basicamente, na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e oxigênio atmosférico, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. Embora este tipo de tratamento se mostre bastante eficiente, o sistema de lodos ativados apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de formar quantidades exageradas de lodo. Atualmente existem

programas que consideram a utilização destes lodos como fertilizantes para solo (ex. Riocell Celulose, Porte Alegre-RS), contudo, muitas vezes o lodo não pode ser utilizado com fins agrícolas, devido à contaminação e classificação.

Enfim, os problemas ambientais relacionados com a atividade industrial são numerosos e bem documentados. No âmbito das indústrias papeleras, o impacto ambiental torna-se particularmente crítico, principalmente em função da geração de grandes volumes de resíduos líquidos, contendo espécies químicas persistentes e de reconhecido efeito tóxico (Thompson e Forster, 2003).

A necessidade de minimização de efluentes e conservação das águas, intensificada nos últimos anos, têm resultado na formação de resíduos mais concentrados e tóxicos, que devem ser dispostos de maneira apropriada, respeitando as legislações ambientais que se tornam mais restritivas a cada dia. Desta forma, o desenvolvimento de novas tecnologias e o aperfeiçoamento daquelas já existentes buscam degradar tanto as moléculas mais simples como as mais complexas e refratárias, numa tentativa de conter o processo de deterioração das águas ( Gogate e Pandit, 2004).

O fato dos processos usualmente utilizados na remediação destes resíduos serem absolutamente ineficientes para a remoção da cor e a toxicidade, associada às espécies orgânicas existentes faz com que o estudo de novas alternativas de tratamento seja imprescindível.

Assim, o desenvolvimento de novas tecnologias se faz necessário devido a necessidade de remover compostos orgânicos refratários e reduzir parâmetros como a cor e fenóis que não são eficientemente removidos pelos processos aplicados atualmente. Dentro deste contexto, processos de oxidação química (ozônio e peróxido de hidrogênio) e os processos de oxidação avançada (oxidação fotocatalítica e processo Fenton) têm mostrado elevado potencial de aplicação, principalmente pelo fato de poderem ser aplicados nas condições ambientais ( Gogate e Pandit, 2004).

Uma forte tendência é observada quanto a aplicação de processos combinados uma vez que as rotinas de tratamento são fundamentadas na combinação das melhores propriedades de cada um dos processos aplicados.

## 2.5. Processos Oxidativos Avançados

Dos inúmeros métodos atualmente desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes industriais, destacam-se os processos oxidativos avançados (Melián et al., 2000; Herrmann et al., 1998; Peralta-Zamora et al., 1999; Malato et al., 2000; Fallmann et al., 1999; Khalil et al., 1998; Chiron et al., 2000; Chen e Ray, 1998; Wang et al., 2001; Blazková et al., 1998; Gogate e Pandit, 2004). As vantagens mais significativas deste tipo de procedimento estão representadas pela grande eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes (ex: compostos organoclorados, lignina, 2,4-D, etc.), sem a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos, mais energéticos e mais poluentes (Machado et al., 2000; Modestov e Lev, 1998; Kuo, 1999; Stafford et al., 1996).

Atualmente, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são reconhecidos como uma das mais eficazes alternativas para a degradação de substratos de relevância ambiental. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes, em tempos relativamente pequenos (Melián et al., 2000; Herrmann et al., 1998; Peralta-Zamora et al., 1999; Malato et al., 2000; Fallmann et al., 1999; Khalil et al., 1998; Chiron et al., 2000; Chen e Ray, 1998; Wang et al., 2001; Blazková et al., 1998; Machado et al., 2000; Modestov e Lev, 1998). O elevado potencial de redução do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH} + e^- \rightarrow \text{OH}^-$ ,  $E^\circ \sim +2,80\text{V}$ ), permite o ataque a substâncias orgânicas, subtraindo dela átomos de hidrogênio e adicionando-se às duplas ligações.

A Tabela 2 apresenta o potencial de alguns agentes oxidantes comuns, dentre os quais, o próprio radical hidroxila.

**Tabela 2.** Potenciais de redução de algumas espécies químicas.

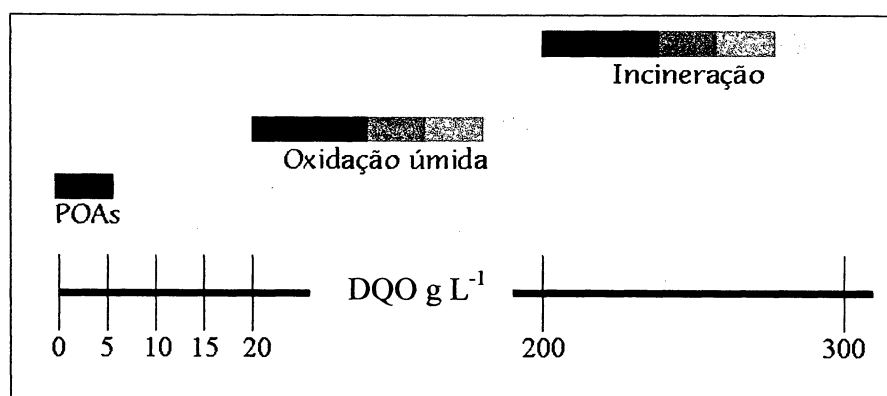
Espécie	Potencial de redução (V)
F	3,06
$\bullet\text{OH}$	2,80
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
$\text{KMnO}_4$	1,67

Fonte: Modificado de Lima, 2002.

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando-se ozônio ou peróxido de hidrogênio como oxidantes (EPA Handbook, 1998). Nestes, a degradação das espécies poluentes se verifica como uma única fase e desta forma, o processo em geral pode ser denominado homogêneo. Quando outras fontes de agente oxidante são utilizadas, mais especificamente semicondutores, o processo denomina-se heterogêneo.

Os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente na degradação de qualquer efluente, pois há vários fatores que limitam a sua aplicação, dentre os quais destacamos o nível de concentração de DQO que não pode ultrapassar a  $5 \text{ g L}^{-1}$  (Andreozzi et al, 1999).

Acima destas concentrações começam a ocorrer efeitos indesejáveis tais como absorção de radiação e consumo de agente oxidante; fazendo-se necessário o emprego de processos de tratamento mais convenientes como oxidação úmida ou incineração. A oxidação úmida faz uso de oxigênio ou ar para promover a oxidação do poluente a temperaturas de  $130\text{-}300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e pressões de  $0,5\text{-}20 \text{ MPa}$ , quando com conteúdos de DQO de  $20 \text{ g L}^{-1}$  até  $200 \text{ g L}^{-1}$ . Quando a concentração de DQO atinge valores de  $200 \text{ g L}^{-1}$  a  $300 \text{ g L}^{-1}$  utiliza-se a incineração. A capacidade de alguns processos químicos de tratamento, em função da carga orgânica contida no resíduo, é apresentada na Figura 7.



**Figura 7.** Limites de tratabilidade para alguns processos químicos, segundo o conteúdo de DQO (Andreozzi et al, 1999).



Os processos oxidativos avançados podem gerar o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) utilizando as mais variadas técnicas, em sistemas homogêneos e em sistemas heterogêneos, conforme serão descritas a seguir:

### 2.5.1. Sistemas Homogêneos

#### 2.5.1.1. Ultra-som

O tratamento por ultra-som está fundamentado na clivagem da molécula de água sob a ação do ultra-som, havendo então a formação do radical hidroxila (Equação 1).



Hao e colaboradores utilizando um aparelho de ultra-som de alta frequência, operado a 1,7 MHz, obtiveram sucesso na degradação do p-clorofenol, que é um poluente orgânico biologicamente tóxico em efluentes industriais. Não foram detectados produtos intermediários na degradação sonoquímica por espectrometria de massa e por espectrometria de ressonância magnética nuclear (Hao et al., 2003).

Leite e colaboradores (2002) realizaram estudos de ativação por ultra-som, da oxidação anódica do ácido 2,4-dihidroxibenzóico. A altas frequências os radicais hidroxil são regenerados, os quais oxidam diretamente poluentes orgânicos, enquanto que a baixas frequências, uma porcentagem das espécies eletroativas da massa da solução é transferida para a superfície do eletrodo, assim como mecanismos de adsorção/dessorção são consideravelmente acelerados. Observou-se um decréscimo de 32 % a 47 % de COT, a partir de uma concentração inicial de 300 mg L<sup>-1</sup> (Leite et al., 2002). Estudos de eficiência da degradação de licor negro por ultra-som também foram desenvolvidos (Wu et al., 2003).

#### 2.5.1.2. Radiológico

Os raios gama emitidos pelo cobalto tem sido testados e utilizados em tratamentos visando a remediação de efluentes da indústria papelreira, compostos organoclorados, solos contaminados, dentre outros.

Foram feitos estudos utilizando a radiação gama do cobalto 60 para degradar o herbicida, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), sal de dimetilamina, em água na presença de ácido húmico. A solução  $1,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  foi irradiada com diferentes doses. Os resultados demonstraram a total degradação do herbicida numa dose de 3 kGy (Campos et al., 2003).

Foram feitos estudos para a degradação do 2,4-diclorofenol em amostras de efluentes de indústria petrolífera com altas concentrações de fenóis e clorofenóis. A formação intermediária de dihidroxibenzeno resulta num aumento da toxicidade com doses abaixo de 1 kGy e em doses de 20 kGy observou-se uma degradação de aproximadamente 20% (Trojanowicz et al., 2002).

Hilarides e colaboradores desenvolveram uma pesquisa técnica e economicamente factível para degradar dioxinas cloradas em solos. Aproximadamente 99% de degradação de dioxinas foi atingido num modelo de solo utilizando raios gama com doses de 800 kGy. Foi aplicada a técnica em solos nativos contaminados atingindo-se uma destruição de 75% de dioxinas com doses de 450 kGy (Hilarides et al., 1996).

Estudos da relação entre a resistência da fibra e a distribuição da massa molar, em amostras de polpa Kraft degradadas por radiação gama, oxigênio e/ou álcali foram efetuados por Sjöholm e colaboradores. As amostras de polpa foram caracterizadas por resistência à tensão, morfologia e viscosidade (Sjöholm et al., 2000).

Apesar das inúmeras aplicações da radiação gama conforme o descrito, ainda não tem se demonstrado grande interesse pela técnica, devido à geração de efluente radioativo.

### **2.5.1.3. Ozônio**

O uso do ozônio no tratamento de água e efluente tem sido extensivamente estudado ao longo dos anos. A elevada reatividade do ozônio resulta em inúmeras reações com os compostos presentes no meio reacional, sendo que, aquela que envolve a formação do radical hidroxila desperta maior interesse, uma vez que estas espécies reagem rapidamente com a matéria orgânica presente na água (Beltran et al., 2004)

Um dos principais problemas da ozonização no tratamento de efluentes é a formação e acúmulo de compostos refratários, especialmente ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas que interferem no processo de mineralização da matéria orgânica presente no efluente, o que é evidenciado pelas baixas taxas de remoção de carga orgânica obtidas para diversos efluentes, como por exemplo, o efluente Kraft E1 (Beltran et al.; 2003). No entanto, a aplicação do processo de ozonização na remediação do efluente papaleiro tem se mostrado bastante eficiente na descoloração do efluente, na oxidação de compostos refratários, na remoção da toxicidade e no aumento da biodegradabilidade do efluente, sendo capaz de converter compostos de alto peso molecular em ácidos orgânicos de reduzida massa molar, além de promover alterações na estrutura química da molécula (Freire et al.; 2000).

O ozônio é um agente oxidante utilizado com muita frequência em processos aplicados à degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. Possui dois tipos de mecanismos de reação, uma direta por cicloadição ou adição eletrofílica e outra indireta por radical hidroxila formado pela sua decomposição em meio alcalino.

Uma melhor eficiência é verificada na reação indireta visto que o potencial de redução do radical hidroxila ( $E^0 = +2,8V$ ) é bastante superior ao do ozônio molecular ( $E^0 = +2,07V$ ), o que lhe possibilita uma oxidação mais enérgica.

Estudos a respeito da cinética e dos aspectos mecanísticos da oxidação de clorofenóis, em particular orto-clorofenol e para-clorofenol, por ozônio foram desenvolvidos para avaliar a sua degradação variando os parâmetros temperatura, pH, radiação UV e concentração de carbonato (Boncz et al., 1997).

A redução da poluição dos efluentes da indústria de produção de polpa e papel descarregados em águas receptoras, foi alcançada em alguns casos pelo tratamento com ozônio mesmo em doses baixas. O ozônio tem sido aplicado na descarga final do efluente antes e após o tratamento biológico (Hostachy et al., 1998).

Em testes submetendo o efluente Kraft E1 ao tratamento com ozônio durante 60 min, obteve-se uma redução de 12% do COT, 70% de fenóis e 35% de coloração. A massa molar do efluente foi consideravelmente reduzida e a toxicidade decresceu, conforme os testes com a *E.coli* (Freire et al., 2000).

#### 2.5.1.4. O<sub>3</sub>/UV

Quando o ozônio na presença de água é submetido à radiação UV, pode gerar o radical hidroxila (Equações 2 e 3), sendo no entanto possível a geração de outras espécies oxidantes, capazes de oxidar substratos orgânicos (Legrini et al., 1993).



Testes em escala de laboratório têm sido efetuados para a redução de DQO residual em efluentes biologicamente purificados das indústrias, integrados com efluentes das plantas de tratamento de efluentes de papel (Oeller et al., 1997).

Águas de lago com alto teor de matéria orgânica dissolvida foram pré-tratadas com ozônio, radiação UV e a combinação de ozônio e radiação UV, antes da cloração. A proporção de consumo de cloro, a absorção de luz (254 nm), o potencial de formação de trialometano (THMFP), a atividade mutagênica (como detectado pelo teste Ames) e a concentração do forte mutagênico bacteriano 3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2-(5H)-furanona (MX) foram determinados (Backlund, 1994).

Estudos foram conduzidos em laboratório para investigar a cinética e oxidação de produtos secundários da simazina por ozônio, radiação UV e combinação de ozônio e radiação UV. Produtos secundários foram identificados por CLAE (Lai et al., 1995).

A eficiência da oxidação química de matéria orgânica em autêntico tratamento secundário de efluente urbano por métodos O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>/UV/TiO<sub>2</sub>, foram comparados experimentalmente (Tanaka, 2001).

Perez et al., (2002), estudaram a degradação da matéria orgânica presente no efluente papelero Kraft E1 pela aplicação de diversos processos oxidativos avançados, entre eles, o ozônio e O<sub>3</sub>/UV. Os custos dos processos estudados foram calculados em função de unidade de COT removido, sendo que o processo O<sub>3</sub>/UV foi mais efetivo na redução de COT, além do custo ter sido reduzido em 25%.

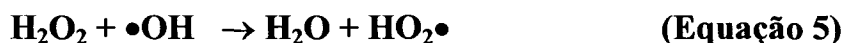
### 2.5.1.5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

O radical hidroxila, principal agente oxidante nos processos denominados “oxidativos avançados”, pode ser gerado com elevada eficiência a partir de sistemas que envolvem radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (Equação 4).



A elevada eficiência de degradação dos sistemas fotoquímicos assistidos por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem sido bastante documentada. Dentre outros importantes resultados destacam-se a completa e rápida degradação de pentaclorofenol (Te-Fu e Bolton, 1998), 2-clorobifenila (Wang e Hong, 1999) e fenol (Martyanov et al., 1997). Em alguns casos, a utilização dos sistemas UV-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem-se mostrado muito mais eficiente, permitindo a rápida degradação de vários pesticidas organofosforados (Doong e Chang, 1997).

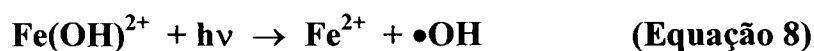
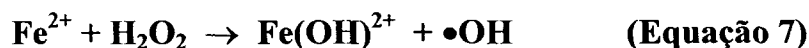
É importante salientar que, quando em elevadas concentrações, o peróxido de hidrogênio apresenta uma elevada capacidade para “capturar” radicais hidroxila (Equações 5 e 6). Desta maneira, existe uma importante relação entre eficiência de degradação e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tal como demonstrado recentemente por Ince (1999) em um estudo de degradação de azo-corantes.



### 2.5.1.6. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>

O radical hidroxila também pode ser gerado através da reação de Fenton (Equação 7), processo que tem permitido a eficiente degradação de muitos poluentes (Sedlak e Andren, 1991; Arnold et al., 1995). Recentemente, importantes melhoras na eficiência do processo tem sido reportadas, recorrendo-se à utilização de sistemas assistidos por radiação ultravioleta (Equação 8). Nestas condições, a formação de

radical hidroxila é favorecida, o que propicia a rápida degradação de espécies químicas resistentes. Dentre outros importantes estudos, destaca-se a degradação de pesticidas (Huston e Pignatello, 1999; Sun e Pignatello, 1993; Pignatello e Sun, 1995).



Certamente, uma das principais vantagens do sistema Fenton fotoassistido está representado pela necessidade de fontes de irradiação menos energéticas. Enquanto a geração de radical hidroxila a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 4) requer energia correspondente a comprimentos de onda menores que 300 nm, o sistema foto-Fenton (equação 8) pode se processar com radiação da ordem de 410 nm (Huston e Pignatello, 1999).

### 2.5.2. Aspectos Mecanísticos da Fotocatálise Homogênea

No estudo da fotocatalise homogênea destacamos o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , já acima comentado, por ser um dos mais estudados. Atualmente são inúmeras as suas aplicações, tais como agente oxidante auxiliar na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, inclusive na prevenção de odores de sulfetos de unidades de coleta e tratamento, remoção de sulfitos, hipocloritos, nitritos, cianetos, etc. (Legrini et al., 1993; Hu et al., 2000).

Quando na presença de UV, o potencial de oxidação aumenta significativamente devido à produção do radical hidroxila. Este radical forma-se a partir de peróxido de hidrogênio pelo rompimento da ligação O-O do tipo  $\sigma$  (sigma) altamente energética ( $48,5 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ), havendo a necessidade de radiação de energia com comprimento de onda da ordem de 254 nm. Como consequência ocorre a cisão homolítica numa etapa única com a produção de 2 mols de radical hidroxila para cada mol do oxidante, conforme a Tabela 3. Este processo é bem conhecido, porém suas aplicações sempre foram restritas em função do baixo coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio a 254 nm ( $\epsilon \text{ H}_2\text{O}_2 = 18,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), característica das

emissões das lâmpadas de mercúrio de baixa pressão (Bhattacharjee, 1998). Porém, atualmente com o desenvolvimento da tecnologia foram desenvolvidas lâmpadas de média e alta pressão, bem como outras fontes de radiação tais como arcos de Xe-Hg e lâmpadas baseadas em complexos de moléculas que emitem radiação em 172, 160, 185 e 190 nm, gerando novos campos de pesquisa e aplicações (Paula, 2000).

Há estudos envolvendo sistemas que utilizam a própria água, através da sua fotólise, como fonte de radical hidroxila, envolvendo altos níveis de energia, da ordem de 172 nm (Hu et al., 2000) (Equação 9).



Atualmente há estudos que demonstram que a taxa de fotólise de uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  varia em função do pH, aumentando quanto mais alcalinas forem as condições (Legrini et al., 1993). Isto se deve principalmente ao alto coeficiente de absorção molar do ânion peróxido em 254 nm, Tabela 3 (Equações 10 e 11).



**Tabela 3.** Coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ), equação estequiométrica e rendimento quântico ( $\Phi$ ) do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de seu ânion peróxido a 254nm (Rodrigues, 2001).

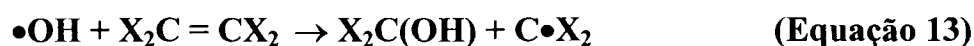
	$\epsilon$ (254nm.M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Estequiometria	$\Phi$
$\text{H}_2\text{O}_2$	18,6	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \bullet\text{OH}$	0,98
$\text{HO}_2^-$	240	-	-

Os radicais hidroxila gerados podem oxidar compostos orgânicos (RH), segundo três mecanismos: abstração de hidrogênio (Equação 12), adição à dupla ligação (Equação 13) e transferência de elétrons (Equação 14).

Abstração de hidrogênio



Adição à dupla ligação

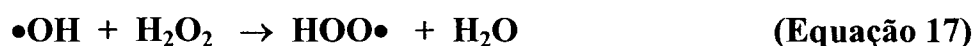


Transferência de elétrons



Na sequência destes mecanismos genéricos seguem uma série de reações de propagação de radicais livres até a oxidação completa do poluente em que muitas vezes são convertidos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Mecanismos genéricos são propostos para oxidação de um hidrocarboneto (RH), conforme as seguintes equações:



As equações 17, 18, 19 e 20 representam etapas que podem não favorecer o processo, uma vez que promovem diferentes vias daquela relativa à formação do radical hidroxila.



A equação 20 representa um processo de inibição devido ao excesso de radical hidroxila.

A diminuição da eficiência do processo pode estar relacionada com a presença de “scavengers”, ou seja, espécies que podem capturar os radicais hidroxila gerados fotoquimicamente. Este fenômeno pode ocorrer na presença de íons carbonato e bicarbonato que formam o radical carbonato com menor potencial de oxidação, que o radical hidroxila (Equações 23 e 24).



### 2.5.3. Fotocatálise Heterogênea

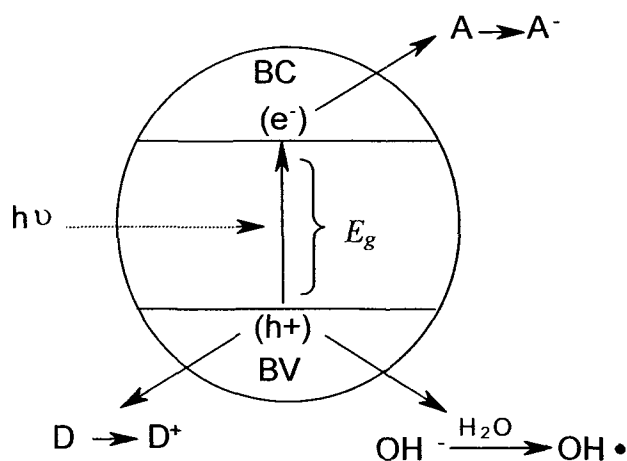
Embora a fotocatálise heterogênea não faça parte dos objetivos deste trabalho, a sua descrição se faz necessária, principalmente por tratar-se de uma técnica de caráter universal, a partir da qual grande parte dos conceitos envolvidos nos processos oxidativos avançados foram elucidados. Além disto, a literatura relacionada com a aplicação destes processos é bastante abundante, o que faz com que a eficiência de qualquer nova proposta possa ser facilmente avaliada, tomando-se como referência os inúmeros resultados já reportados.

A degradação de compostos orgânicos através de fotocatálise heterogênea, assim como os princípios que fundamentam o processo, têm sido bastante documentados (Ollis et al., 1991; Herrmann et al., 1993; Legrini et al., 1993; Lisenbigher et al., 1995; Hoffmann et al., 1995).

A fotocatálise heterogênea é dentre os processos oxidativos avançados um dos mais estudados e desenvolvidos para o tratamento de efluentes industriais e para o tratamento de contaminantes. É de grande interesse, tendo em vista a sua elevada eficiência na degradação de inúmeros compostos tóxicos e recalcitrantes como fenol (Ilisz et Dombi., 1998; Ilisz et al., 1999; Machado et al., 2003), clorofenol (Minero et al., 1995) e pentaclorofenol (Pecchi et al., 2001).

É um processo eficiente quando trabalhado em escala de bancada, porém quando em escala maior sua eficiência diminui (Ziulli e Jardim, 1998). A aplicação do processo em escala industrial encontra ainda algumas dificuldades, pois quando se trabalha com substratos representativos dos efluentes consegue-se uma boa degradação, ou seja, soluções aquosas de fenol utilizando reatores de até 5 L foram decompostas em menos de 2 h, porém quando se trabalha com amostras reais, ou seja, água do mar contaminada com derivados de petróleo, a taxa de degradação alcançou níveis de 90% somente após sete dias de tratamento fotocatalítico (Ziulli e Jardim, 1998).

Conforme representado na Figura 8, quando um semicondutor é exposto a luz ultravioleta, este é promovido a um estado eletronicamente excitado, que se caracteriza pela geração de um par elétron-lacuna ( $e^-$ ,  $h^+$ ). As características oxidantes do radical hidroxila gerado por reação da lacuna (Equação 25) e o caráter fortemente oxidante da própria lacuna, fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula de catalisador possam ser oxidadas até completa mineralização, através de um processo bastante viável.



**Figura 8.** Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea.

A=Espécie aceptora de  $e^-$ ; D=Espécie doadora de  $e^-$ ;  $E_g$ =energia do “band gap”;  $h\nu$ =luz UV; BC=banda de condução; BV=banda de valência;  $e^-$ =elétron promovido;  $h^+$ =lacuna gerada.



Se houver uma interrupção no fornecimento da energia, o elétron retorna à camada de origem, ocorrendo um processo de recombinação, onde a energia potencial elétrica é transformada em energia térmica, que se dissipa através da superfície do semicondutor (Equação 26).



Dentro do contexto das espécies químicas relacionadas com efluentes derivados da indústria papelreira, a fotocatalise heterogênea tem sido utilizada com bastante sucesso na degradação de inúmeros substratos de interesse, utilizando-se principalmente  $\text{TiO}_2$  como catalisador (Tabela 4).

No caso particular de efluentes papelreiros, o dióxido de titânio aparece como um dos fotocatalisadores mais utilizados (Mansilla et al., 1994). No entanto, existem vários trabalhos que relatam uma maior eficiência do  $\text{ZnO}$  (Durán et al., 1991; Reyes et al., 1993; Yeber et al., 2000).

**Tabela 4.** Degradação de substratos relacionados com os resíduos papelreiros, via fotocatalise heterogênea com utilização de  $\text{TiO}_2$ .

ESPÉCIE QUÍMICA	REFERÊNCIA
Celulose	Vesely <i>et al.</i> , 1991; Machado <i>et al.</i> , 2003.
Lignina	Kobayakawa <i>et al.</i> , 1989; Ksibi <i>et al.</i> , 2000.
Dioxinas	Friesen <i>et al.</i> , 1990; Muto <i>et al.</i> , 2001.
Cloro-derivados de metano e etano	Hisanaga <i>et al.</i> , 1990; Glaze <i>et al.</i> , 1993; Al-Bastaki, 2003.
Fenol	Augugliaro <i>et al.</i> , 1992; Ilisz <i>et al.</i> , 1999; Machado <i>et al.</i> , 2003.
Pentaclorofenol	Mills e Hoffmann, 1993; Jardim <i>et al.</i> , 1997; Pecchi <i>et al.</i> , 2001.

A literatura sobre métodos fotoquímicos heterogêneos orientados à remediação de efluentes industriais, ou pelo menos a substratos de interesse ambiental, é abundante. Entretanto, a aplicação destes procedimentos em níveis industriais é bastante discutida, principalmente em função de desvantagens que derivam do seu caráter heterogêneo. Neste sentido, as dificuldades na penetração da radiação num meio que contém uma fina suspensão de partículas opacas e a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores uma vez terminado o processo, constituem-se como as principais desvantagens deste processo.

Dentre as várias alternativas existentes para a produção de radical hidroxila, fundamento dos processos oxidativos avançados, cabe a fotocatálise heterogênea um lugar de destaque, principalmente em função de ter sido a primeira proposta com esta finalidade. Na década de 70, Fujishima e Honda (1972) estudaram a decomposição da água utilizando processos fotoquímicos assistidos por  $\text{TiO}_2$  (Fujishima e Honda, 1972). A partir desta data, muitos trabalhos têm relatado elevada eficiência destes sistemas, na degradação de inúmeros substratos de relevância ambiental (Mills e Hunt, 1997; Yeber et al., 1999; Ilisz e Dombi, 1998; Ilisz et al., 1999; Ksibi et al., 2002).

Deste ponto de vista, a utilização de processos que operam em fase homogênea mostra-se mais conveniente, uma vez que viabiliza o desenvolvimento de processos fotoquímicos contínuos, aplicáveis em maior escala.

Uma vez que grande parte das atuais tecnologias de tratamento apresenta deficiências crônicas, a necessidade de desenvolver novas alternativas de tratamento torna-se evidente. Dentro deste contexto, e em função dos antecedentes bibliográficos comentados até aqui, é possível prever um grande potencial dos processos oxidativos avançados em relação à remediação de efluentes industriais, principalmente aqueles derivados das atividades das indústrias papeleiras. Para uma aceitação definitiva, no entanto, surge a necessidade de estudos sistemáticos que permitam avaliar o real potencial dos processos, quando direcionados a substratos específicos e representativos dos resíduos em questão.

### 3. OBJETIVOS GERAIS DO PLANO DE PESQUISA

O presente trabalho objetiva verificar o potencial de alguns processos oxidativos avançados, principalmente fotólise na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e sistemas Fenton, em relação à degradação de espécies químicas representativas dos efluentes de interesse (ex. ligninas e fenol). Seguidamente e uma vez identificados os sistemas de melhor desempenho, objetiva-se verificar, de maneira preliminar, a sua potencialidade em relação ao tratamento dos efluentes industriais.

Em função dos objetivos acima citados, surgem as etapas descritas a seguir:

1. Estudo de degradação de fenol e lignina, utilizando-se reatores fotoquímicos de bancada (0,1-1 L) e os processos abaixo indicados.

Sistema heterogêneo de referência: UV -  $\text{TiO}_2$  e UV -  $\text{ZnO}$

Sistemas homogêneos: UV -  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  - UV -  $\text{H}_2\text{O}_2$

2. Utilização dos sistemas de melhor desempenho em estudos preliminares de remediação de efluentes papaleiros (licor negro e Kraft E1), utilizando-se reatores fotoquímicos contínuos de porte médio (25-50 L).

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes

Fenol (Nuclear) e lignina sulfonada (Aldrich) foram utilizados em solução aquosa com concentrações de 94 e 500 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os semicondutores (TiO<sub>2</sub> - Degussa P25 e ZnO - Merse), peróxido de hidrogênio (Nuclear, 30 % m/m) e FeSO<sub>4</sub> (Merck) foram utilizados sem processos de purificação prévios. Oxigênio de grau comercial foi proveniente da empresa White Martins.

Outros reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico (PA).

### 4.2. Efluentes

Efluentes papeleiros foram gentilmente fornecidos por KLABIN Papel e Celulose S.A. (Telêmaco Borba - PR).

Dois efluentes foram utilizados neste estudo:

1. Efluente de delignificação: Característico de processos de polpação Kraft
2. Efluente de branqueamento: Resultante de uma rotina de branqueamento do tipo ECF (sem cloro elementar), caracterizada por seqüências que envolvem o uso de peróxido de hidrogênio.

As principais características físico-químicas destes resíduos são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Caracterização físico-química dos efluentes em estudo.

Parâmetros	Valor	
	Delignificação	Branqueamento
pH	8,98	8,80
DQO	688 mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	1624 mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
Área espectral (200-700 nm)	373 uA	181 uA
Abs. 300nm	2,047	0,837
Fenóis Totais	46 mg L <sup>-1</sup>	9,0 mg L <sup>-1</sup>
Concentração H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	366 mg L <sup>-1</sup>

### 4.3 Metodologia

#### 4.3.1 Tratamento Fotoquímico

O tratamento foi realizado em reator fotoquímico de 300 mL de capacidade, equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação (Figura 9), em tempos pré-determinados para cada reação. A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo. Neste reator foram adicionadas quantidades otimizadas de semicondutor, ou peróxido de hidrogênio ou peróxido de hidrogênio e ferro II em 300 mL de solução aquosa de fenol ( $94 \text{ mg L}^{-1}$ ) ou lignina ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ), em valores otimizados de pH. Borbulhou-se oxigênio comercial com vazão de aproximadamente  $45 \text{ mL min}^{-1}$  durante todo o processo. Foram tomadas alíquotas em tempos pré-determinados, as quais foram submetidas a controle analítico.



**Figura 9.** Sistema fotoquímico de bancada.

A = agitador magnético; B = lâmpada UV inserida em bulbo de quartzo,  
C = reator de 300 mL de capacidade; D = caixa de madeira



Estudos de remediação de efluentes papaleiros foram conduzidos no modo recirculação, utilizando-se reatores de maior capacidade. O primeiro (Figura 10), corresponde a um reator tubular GERMETEC com volume nominal de 700 mL, equipado com lâmpada germicida a vapor de mercúrio de 40W, enquanto que o segundo corresponde a um reator UMEX (Figura 11), com 500 mL de volume, que opera com radiação ultravioleta gerada por ativação com microondas. Ambos reatores produzem radiação ultravioleta centrada em 254 nm, podendo ser utilizados no modo recirculação.



**Figura 10.** Sistema fotoquímico de recirculação GERMETEC.

A = bomba peristáltica; B = refrigerador; C = depósito de solução;

D = reator Germetec.





**Figura 11.** Sistema fotoquímico de recirculação UMEX

A = bomba peristáltica; B = refrigerador; C = depósito de solução;  
D = reator UMEX ativado por micro ondas.

### 4.3.2 Controle Analítico

#### 4.3.2.1. Espectroscopia UV-VIS

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-820 nm), foram obtidos em espectrofotômetro S-1150 (SCINCO), utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

#### 4.3.2.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Em alguns casos, a determinação de fenol foi realizada por cromatografia líquida (HPLC), utilizando-se um cromatógrafo Varian ProStar (Bomba isocrática modelo 210, Coluna Microsorb MV<sup>TM</sup> 100Å, Fase móvel H<sub>2</sub>O/Metanol (65/35), vazão 1 mL min<sup>-1</sup>, Detetor UV-VIS (Modelo 320),  $\lambda$ =224 nm.

#### **4.3.2.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

A determinação da DQO foi realizada por digestão sob refluxo em tubo fechado, de acordo com método padrão 5220 D (APHA-5220 D, Standard Methods, 1995). A leitura espectrofotométrica foi feita em 600 nm. Curvas de calibração foram construídas a partir de soluções aquosas de biftalato de potássio, mínimo de 5 padrões, verificando-se uma faixa linear de trabalho compreendida entre 20 e 900 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> e um desvio padrão típico da ordem de 8%.

#### **4.3.2.4. Peróxido de Hidrogênio Residual**

O teor de peróxido de hidrogênio foi determinado espectroscopicamente, utilizando-se um método modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (Oliveira et al., 2001). Neste procedimento, peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. Curvas de calibração foram construídas a partir de soluções aquosas de peróxido de hidrogênio, verificando-se uma faixa linear de trabalho compreendida entre 20 e 400 mg L<sup>-1</sup> e um desvio padrão típico da ordem de 2 %.

#### **4.3.2.5. Fenóis Totais**

A determinação de formas fenólicas totais foi realizada de acordo com procedimento padrão (APHA 5550 B, Standard Methods, 1995), fundamentado na reação Folin-Ciocalteu's (Folin e Ciocalteu, 1927). A técnica se fundamenta na reação de grupos hidroxila aromáticos com uma mistura de ácidos tungstofosfórico e molibdofosfórico, com formação de um complexo que absorve fortemente em 700 nm. A calibração foi realizada com padrões de fenol, observando-se uma faixa linear entre 10 e 60 mg L<sup>-1</sup>.

#### **4.3.2.6. Ferro Total**

As determinações de ferro total foram realizadas para as amostras que sofreram degradação fotoquímica nos sistemas Fenton e foto-Fenton, utilizando-se metodologia espectroscópica fundamentada na reação entre Fe<sup>+2</sup> e o-fenantrolina.

As amostras são acidificadas até pH 3,5 e o  $\text{Fe}^{+3}$  é reduzido com hidroquinona e complexado com o-fenantrolina, formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). Este procedimento permite a determinação de ferro total.

Posteriormente, o mesmo procedimento é realizado sem adição de hidroquinona, determinando assim a concentração apenas de  $\text{Fe}^{+2}$  presente na amostra.

As absorbâncias determinadas, foram comparadas a curvas de calibração elaboradas a partir de soluções aquosas padrão de sulfato ferroso amoniacal  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , verificando-se uma faixa linear de trabalho compreendida entre 0,4 e 4  $\text{mg L}^{-1}$  e um desvio padrão típico da ordem de 2 pontos percentuais.

#### 4.4. Rendimento fotônico

O rendimento fotônico apresentado pelos sistemas de irradiação utilizados, isto é, a fração de fótons incidentes que efetivamente é absorvida pelo sistema, foi determinada com auxílio do par actinométrico oxalato-uranila ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ ), utilizando-se procedimentos descritos na literatura (Harrison et al., 1995).

O reagente utilizado para este experimento foi preparado a partir de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , previamente seco a 100 °C por duas horas, e  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , na proporção molar 6:1.

A absorção de um quantum de luz ativa o íon uranilo, levando-o a um estado eletronicamente excitado (Equação 27), que posteriormente transfere a sua energia para uma molécula de oxalato de sódio, que então se decompõe (Equação 28). Trata-se de uma reação conhecida, que apresenta um rendimento quântico médio de 0,5, na faixa espectral compreendida entre 200 e 436 nm.



A reação actinométrica foi conduzida no reator fotoquímico convencional, utilizando-se como fonte de radiação uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão (Philips HPL-N, 125 W) protegida por um bulbo de vidro Pyrex, e em béqueres de 250

mL de capacidade e 65 mm de diâmetro, expostos a radiação solar com e sem o auxílio de um coletor solar (ver Figura 12). A concentração de oxalato foi medida em intervalos convenientes, tipicamente a cada 10 min, utilizando-se titulação permanganométrica.

Finalmente, a partir do valor conhecido de rendimento quântico e do valor medido da velocidade de decomposição do oxalato, calcula-se o rendimento fotônico para cada uma das condições ensaiadas, de acordo coma expressão apresentada abaixo:

$$R_f = K_n/I_n = -d[Act]/dt.(1/I_n) \quad \text{(Equação 29)}$$

Onde:

**R<sub>f</sub>** - representa o rendimento fotônico do par actinométrico (0,5)

**K<sub>n</sub>** - representa a velocidade de decomposição do oxalato

**I<sub>n</sub>** - representa a quantidade de fótons absorvidos pelo sistema fotoquímico

**d[Act]/dt** – velocidade de decomposição do oxalato



**A****B****C**

**Figura 12.** Ensaios para determinação de rendimento fotônico em sistemas assistidos por radiação solar. A: À sombra, B: Ao sol, C: Ao sol com coletor.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Degradação de Fenol**

Uma vez que o objetivo principal deste trabalho consiste no desenvolvimento de processos aplicáveis à remediação de efluentes papaleiros, todos os estudos preliminares de otimização e caracterização dos sistemas fotoquímicos envolveram a utilização de substratos padrão, representativos deste tipo de resíduos. Sendo assim, os estudos relatados a seguir envolvem a utilização de soluções aquosas de fenol e lignina, espécies químicas bastante similares àquelas que caracterizam os efluentes de polpação de madeira e branqueamento de polpas de celulose.

#### **5.1.1. Fotocatálise Heterogênea, Sistemas UV/TiO<sub>2</sub> e UV/ZnO**

Embora a sua natureza heterogênea dificulte a implementação de sistemas contínuos de tratamento, a sua utilização em estudos como os aqui realizados é de fundamental importância, uma vez que, sendo o processo mais intensamente estudado, serve como referência para qualquer outra nova proposta.

##### **5.1.1.1. Estudos Preliminares de Otimização**

Estudos preliminares objetivando a otimização de parâmetros operacionais de importância foram conduzidos via sistema de planejamento fatorial de experimentos.

As variáveis (tipo de semicondutor, massa de semicondutor e pH da amostra) foram estudadas em dois níveis, mais um ponto central, o que configura o planejamento 2<sup>3</sup> apresentado na Tabela 6. A resposta utilizada para o cálculo de influências corresponde à porcentagem de degradação de fenol, obtida por cromatografia líquida em tempos de reação de 15 min.

Para uma melhor visualização dos resultados, o planejamento fatorial original foi decomposto em dois planejamentos 2<sup>2</sup> (um para cada semicondutor), cuja representação geométrica é apresentada na Figura 13.

**Tabela 6.** Planejamento fatorial  $2^3$  para otimização da degradação do Fenol ( $94 \text{ mg L}^{-1}$ ) pelo sistema Fotoquímico  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

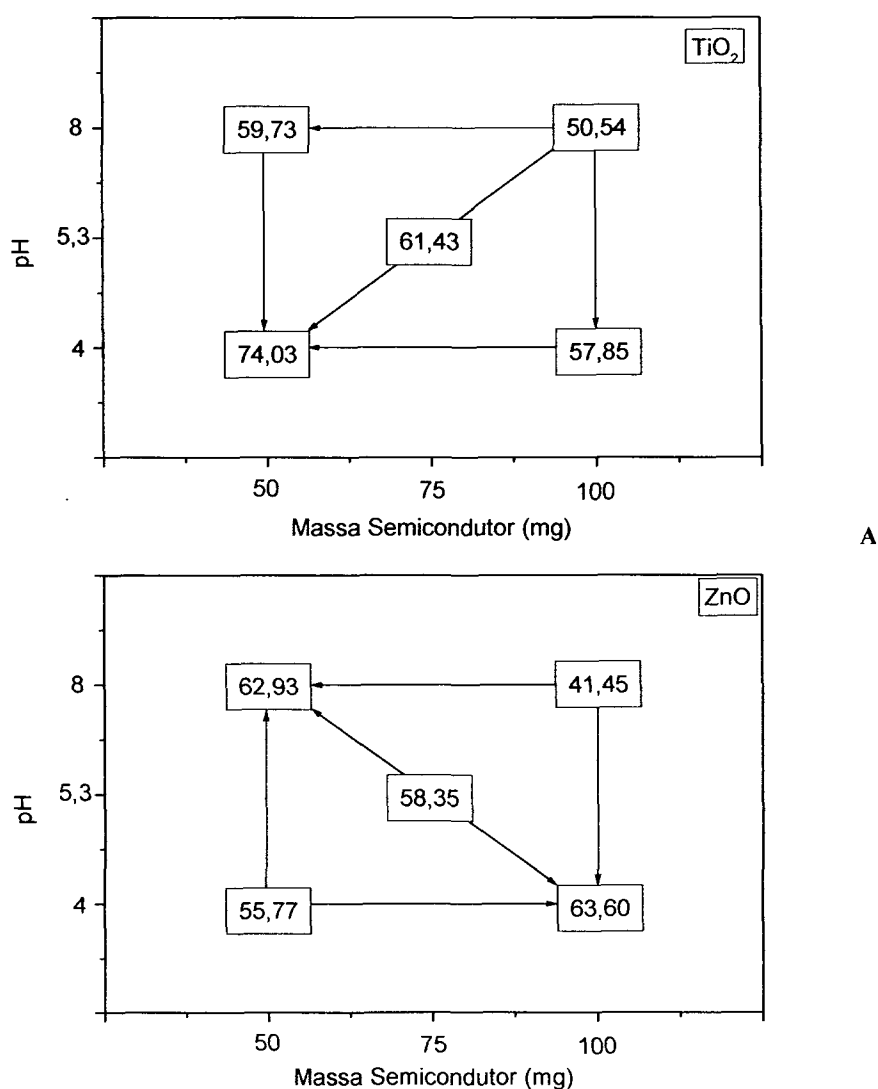
Variável	Nível (-)		Nível (•)	Nível (+)
pH	4		5,6	8
Massa (mg)	50		75	100
Semicondutor	$\text{TiO}_2$		$\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ (1:1)	ZnO
Experimento	Variáveis			% Degradação
	PH	Massa	Semicondutor	
1	-	-	-	74,03
2	-	-	+	55,77
3	-	+	-	57,85
4	-	+	+	63,60
5	+	-	-	59,73
6	+	-	+	62,93
7	+	+	-	50,54
8	+	+	+	41,45
9	•	•	-	61,43
10	•	•	+	58,35

No planejamento correspondente a  $\text{TiO}_2$  (Figura 13A), os efeitos calculados para pH e massa correspondem a -10,8 e -12,7, respectivamente, o que indica que quando estas variáveis são mudadas do limite inferior para o superior, a resposta diminui mais do que dez pontos percentuais. Desta forma, as melhores condições de degradação estão representadas por níveis inferiores de pH (4,0) e massa de semicondutor (50 mg). Este fato fica claramente demonstrado na representação geométrica, que mostra uma degradação superior a 70% nestas condições experimentais.

Realizando-se uma análise similar, é possível calcular efeitos de -7,5 para pH e -6,8 para massa de semicondutor, no sistema  $\text{ZnO}/\text{UV}$  (Figura 13B). Sendo assim, as melhores condições de degradação estariam representadas por pH 4 e massa 50 mg, exatamente como no caso anterior. Entretanto, o fato do efeito combinado (pH x massa) apresentar um valor elevado (14,7), indica que as variáveis são altamente correlacionadas, o que impede a realização de uma análise isolada. Sendo assim, e observando os resultados como um conjunto, é evidente que as melhores condições de

degradação estão representadas pelas combinações massa (+) e pH (-) ou massa (-) e pH (+). Por questão de conveniência, as condições experimentais do sistema que envolve o uso de ZnO foram definidas como pH 8,0 (uma vez que existem efluentes papaleiros nesta faixa de pH, ex. licor negro) e massa 50 mg.

É interessante salientar que ambos fotocatalisadores apresentam uma eficiência de degradação bastante próxima, quando aplicados nas suas condições otimizadas. Esta constatação, junto com a possibilidade de contar com sistemas fotoquímicos que operam em diferentes valores de pH, torna interessante a realização de estudos mais aprofundados envolvendo ambos semicondutores.



**Figura 13.** Interpretação geométrica do planejamento fatorial  $2^3$  para otimização da degradação do Fenol pelo sistema Fotoquímico TiO<sub>2</sub>/ZnO: A) TiO<sub>2</sub>; B) ZnO.



#### 5.1.1.2. Cinética de Degradação do Fenol, Sistemas UV/TiO<sub>2</sub> e UV/ZnO

Determinadas as condições experimentais de resposta máxima para os sistemas TiO<sub>2</sub>/UV e ZnO/UV, estudos cinéticos de degradação foram realizados.

Utilizando-se a espectroscopia UV-VIS como ferramenta de controle (Figura 14), é possível observar um significativo aumento de sinal nos primeiros tempos monitorados (15 min e 30 min), certamente por conta do surgimento de intermediários de maior absorvidade molar. Em função da natureza do processo fotoquímico e do aumento do sinal na região visível do espectro, é possível supor a geração de espécies quinônicas, que absorvem fortemente na região próxima a 400 nm (Morrison e Boyd, 1981; Skoog et al., 2002). A partir da primeira hora de tratamento o sinal é sistematicamente reduzido, produzindo um sinal residual praticamente desprezível em tempos aproximados de 120 min.

Este conjunto de resultados sugere que a degradação de fenol leva a formação de espécies transientes que também degradam nos tempos de reação praticados. É importante salientar que a completa ausência de sinais na região centrada em 300 nm garante a completa remoção de espécies de caráter aromático. As suposições preliminares foram confirmadas pelos resultados obtidos por aplicação do método de Folin-Ciocalteu. Os resultados (Figura 15A) indicam aumento das formas fenólicas no início da reação (aumento da ordem de 20% em tempos inferiores a 40 min), espécies que, no entanto, são degradadas no decorrer do processo atingindo remoções superiores a 90%, em tempos de 90 min.

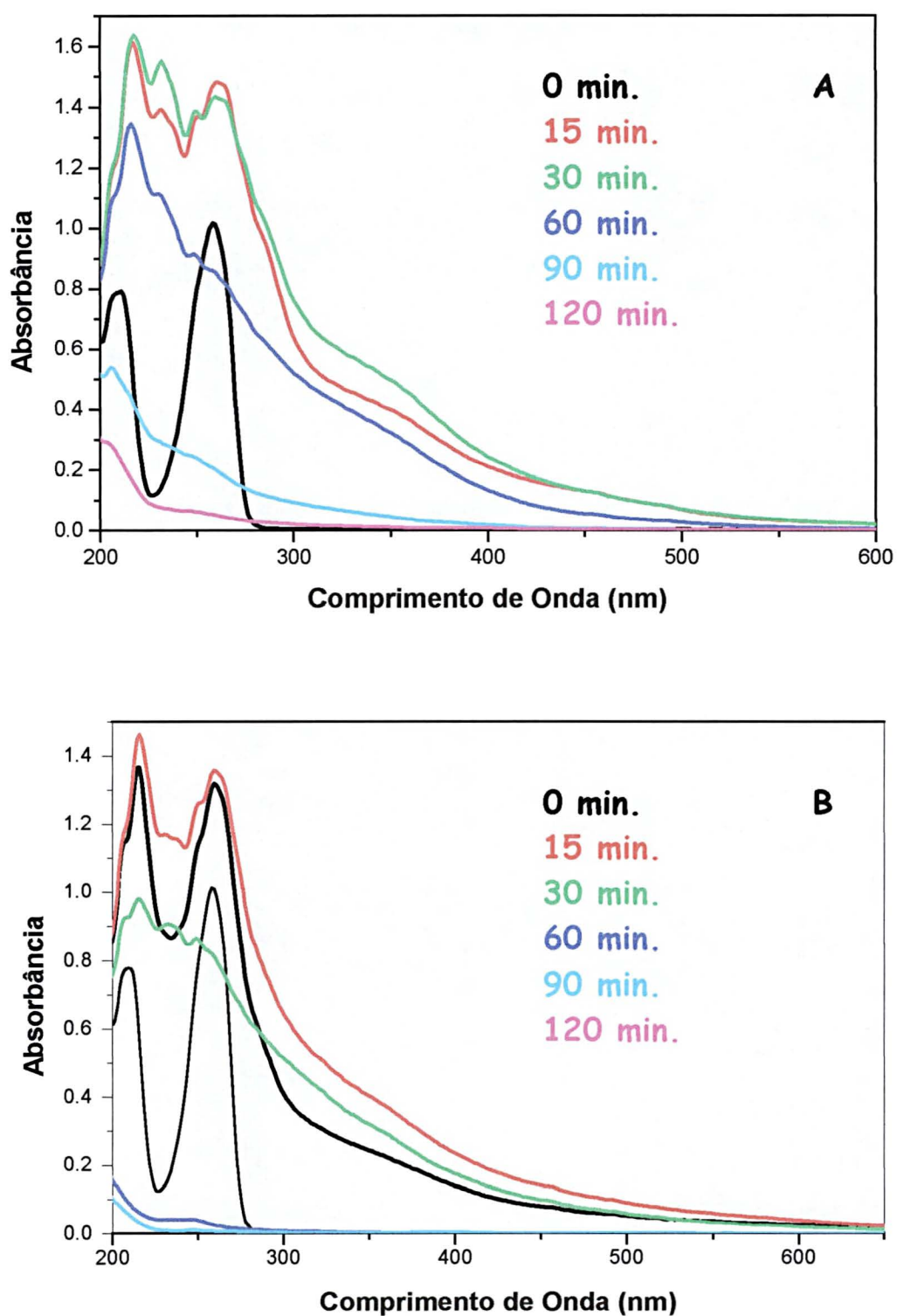
Utilizando-se análise cromatográfica (Figura 15), foi possível observar uma rápida degradação de fenol (praticamente completa em tempos aproximados de 60 min de reação) e o surgimento concomitante de espécies transientes. Infelizmente, a indisponibilidade de um cromatógrafo que pudesse ser utilizado de acordo com as necessidades impediu a realização de um estudo sistemático para identificação de intermediários. Mesmo assim, a presença de pirogallol e pirocatecol foi confirmada por cromatografia líquida (cromatogramas em anexo 1).

Ainda na Figura 15, é possível observar a evolução da DQO durante os tratamentos estudados. No sistema UV/TiO<sub>2</sub> a remoção de DQO foi superior a 75%,

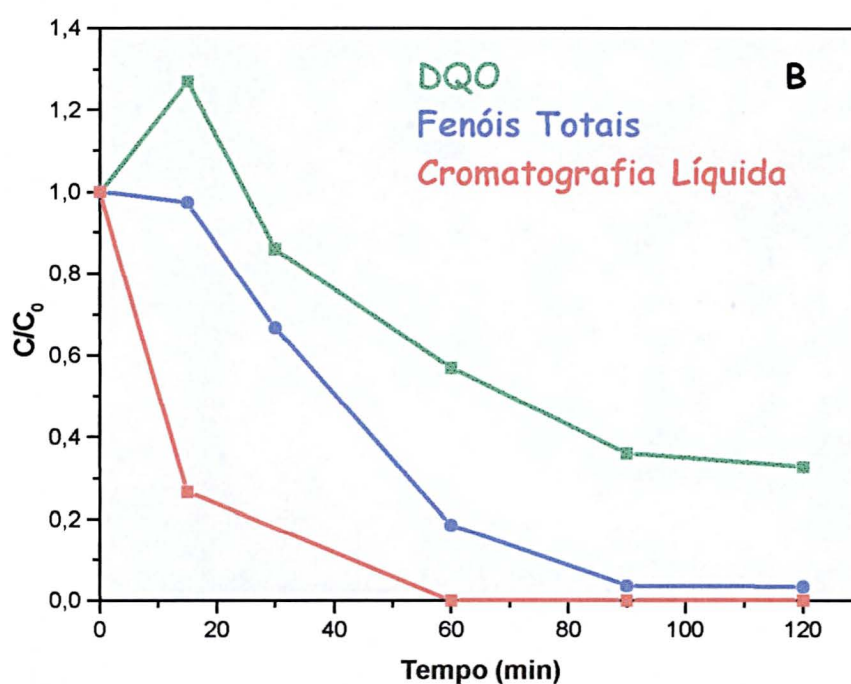
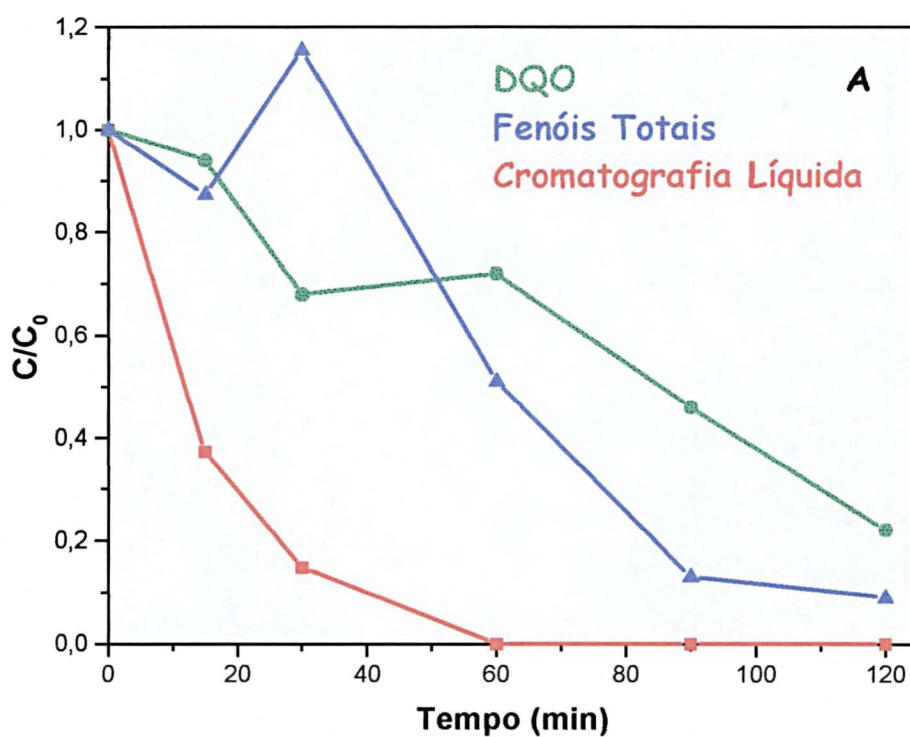
enquanto que no sistema UV/ZnO correspondeu a aproximadamente 65%, ambos para um tempo de reação de 120 min. Uma vez que o estudo espectroscópico (UV-VIS) indica inexistência de espécies aromáticas nos tempos finais de tratamento, a DQO residual monitorada em ambos processos deve estar representada por fragmentos moleculares de pequeno tamanho (aldeídos e cetonas), os quais absorvem fracamente na região ultravioleta do espectro (Figura 14).

Em função da natureza do sistema fotoquímico empregado, a diminuição dos parâmetros monitorados pode ser o resultado de quatro processos concomitantes, são eles: a) adsorção do substrato no semicondutor, b) volatilização na presença de uma corrente de oxigênio, c) decomposição por fotólise e d) decomposição pelo processo central (fotocatalítico). Para investigar a contribuição de cada um destes processos paralelos, o sistema UV/TiO<sub>2</sub> foi utilizado nas condições de maior eficiência, tendo sido feitos experimentos independentes uns dos outros. Os resultados (Figura 16), avaliados em função do decaimento do sinal de absorbância característico de fenol na região ultravioleta, indicam que os processos de adsorção e volatilização são absolutamente inexpressivos, em relação aos processos envolvendo radiação. Nestes últimos, a degradação de fenol se processa com extrema eficiência, destacando logicamente, o processo fotocatalítico pleno.

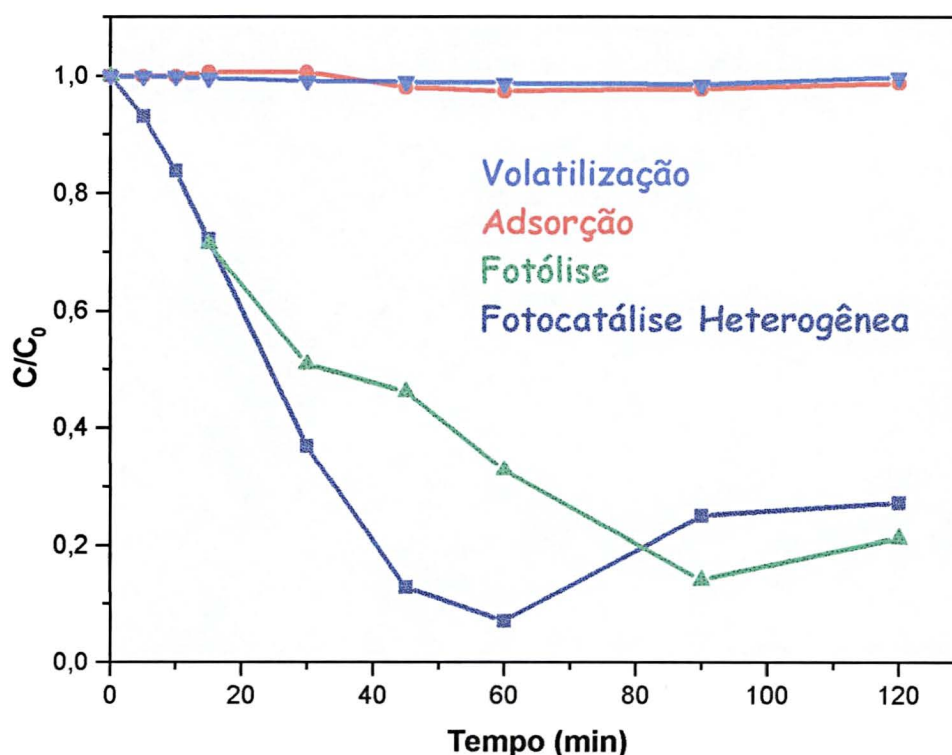
É importante salientar que, mesmo a fotólise permitindo a degradação do fenol com velocidade comparável à do processo fotocatalítico, a sua capacidade de mineralização é bastante reduzida, freqüentemente nula. Isto é, a radiação ultravioleta possibilita a modificação estrutural da molécula de fenol, o que se manifesta como importante modificação do perfil espectrofotométrico. No entanto, este tipo de tratamento não permite atingir estados avançados de degradação, o que faz com que intermediários se acumulem no decorrer do processo.



**Figura 14.** Monitoramento do processo de degradação do Fenol por Espectroscopia UV-VIS. A) Sistema  $\text{TiO}_2$ , 50 mg, pH=4. B) Sistema  $\text{ZnO}$ , 50 mg, pH=8.



**Figura 15.** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Cromatografia Líquida durante o processo de degradação do Fenol pelos sistemas UV/TiO<sub>2</sub> e UV/ZnO: A) UV/TiO<sub>2</sub>; B) UV/ZnO.



**Figura 16.** Estudo da influência dos processos paralelos na degradação do Fenol (Resposta: teor de fenol por cromatografia líquida).

### 5.1.2. Sistemas Homogêneos, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### 5.1.2.1 Estudos Preliminares de Otimização

A otimização preliminar do sistema experimental foi realizada a partir do planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, descrito na Tabela 7. As variáveis estudadas foram pH da amostra e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg L<sup>-1</sup>).

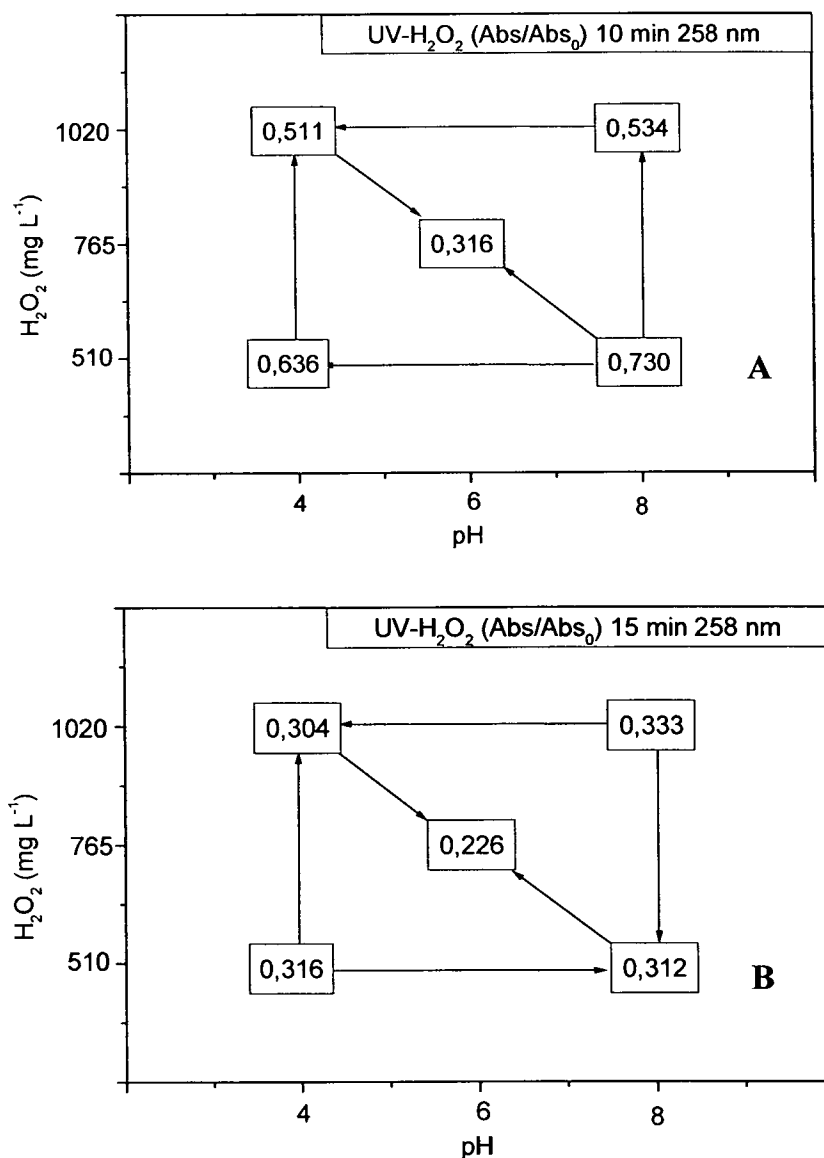
Por indisponibilidade de uma ferramenta de maior seletividade (ex. cromatografia), a resposta utilizada para avaliação do planejamento foi o sinal espectroscópico registrado na região referente a fenol (258 nm). Uma vez que espécies de maior absorvidade são formadas nos primeiros momentos do tratamento, as leituras foram registradas em três tempos consecutivos de 5, 10 e 15 min. Somente após 10 e 15 minutos de tratamento foram verificadas diminuições nos sinais de

absorbância, observando-se melhores condições de degradação nas correspondentes ao ponto central (pH= 6 e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em concentração de  $765 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme Figura 17).

**Tabela 7.** Planejamento fatorial  $2^2$  para otimização da degradação do Fenol pelo sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

Variável	Nível (-)	Nível (•)	Nível (+)
pH	4	6	8
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg L}^{-1})$	510	765	1020
Experimento	Variáveis		
	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mg L}^{-1}$	
1	-	-	
2	-	+	
3	+	-	
4	+	+	
5	•	•	

Resultados como este são esperados para processos deste tipo, nos quais a eficiência de degradação não se correlaciona linearmente com a concentração de peróxido de hidrogênio. Normalmente, a eficiência aumenta com o aumento da concentração do oxidante, até um limite em que o excesso de peróxido torna-se prejudicial. A partir desta concentração existe uma competição entre a geração de radical hidroxila, por cisão homolítica da molécula de peróxido, e a formação de peróxido, por combinação de radicais hidroxila.



**Figura 17.** Interpretação geométrica do planejamento fatorial para otimização do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Resposta A/A<sub>0</sub> em 258 nm: A)10 min.; B)15 min.

#### 5.1.2.2 Cinética de Degradação do Fenol, Sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

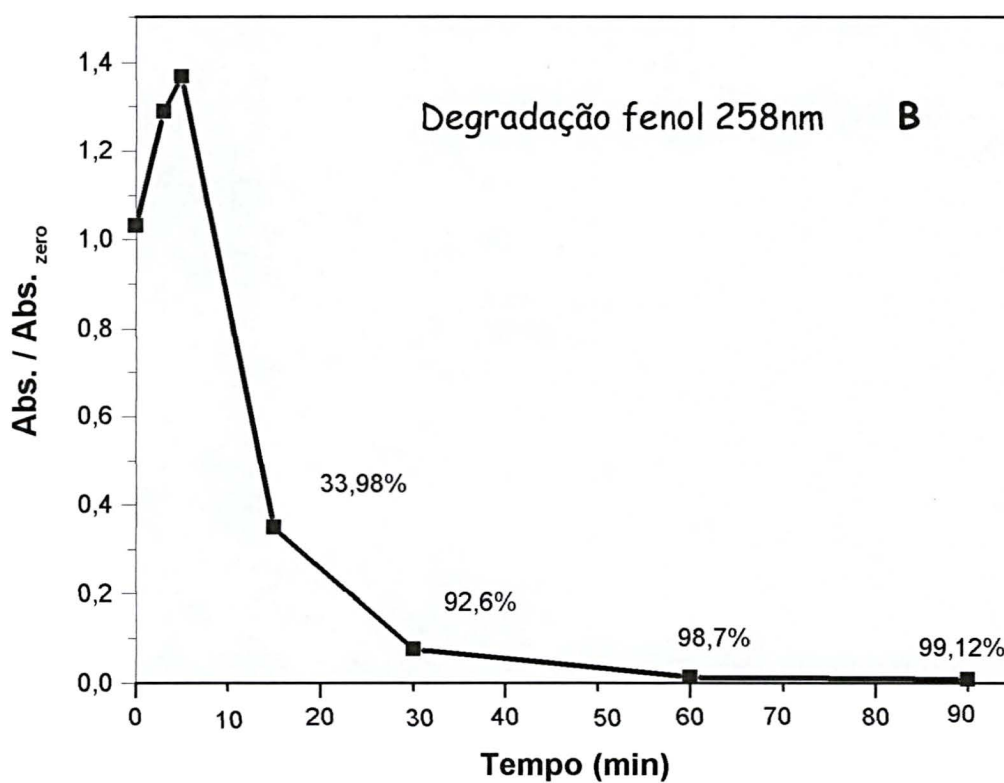
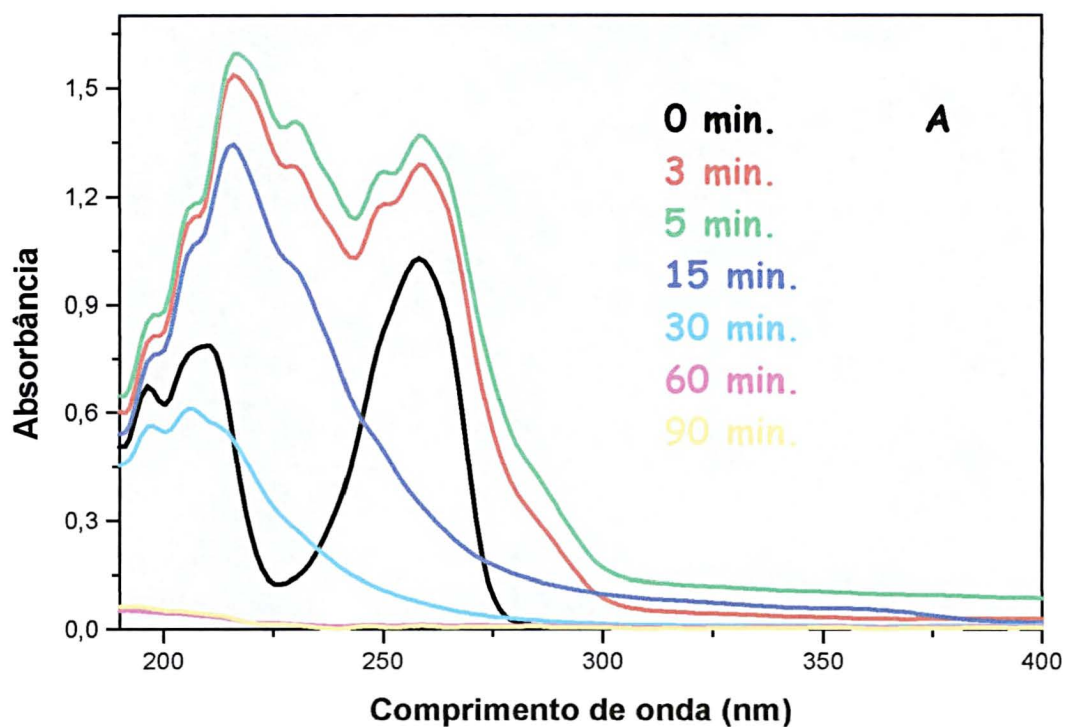
Após serem estabelecidos os melhores parâmetros para degradação de fenol, foram realizados estudos cinéticos empregando-se o sistema homogêneo. Utilizando-se espectroscopia UV-VIS como ferramenta de monitoração (Figura 18), é possível observar um significativo aumento de absorbância na região centrada em 258 nm (fenol) nos tempos iniciais de tratamento (3 e 5 minutos). Tal aumento de absorbância é compatível com a formação de compostos intermediários de degradação, no entanto,

o peróxido de hidrogênio, presente em concentrações elevadas nos primeiros tempos monitorados, absorve fortemente nesta região, o que dificulta uma interpretação mais adequada destas observações. Após 15 minutos de tratamento observa-se uma significativa diminuição da absorbância, devido à degradação do fenol, dos compostos intermediários e do peróxido de hidrogênio, sendo que em 30 minutos, o decaimento da região espectral correspondente a fenol indica uma degradação superior a 90% (Figura 18B).

É importante salientar que para tempos da ordem de 60 min, o sinal espectroscópico mostra-se reduzido praticamente a zero, inclusive na região que caracteriza espécies aromáticas e outros fragmentos orgânicos ( $\lambda < 250$  nm).

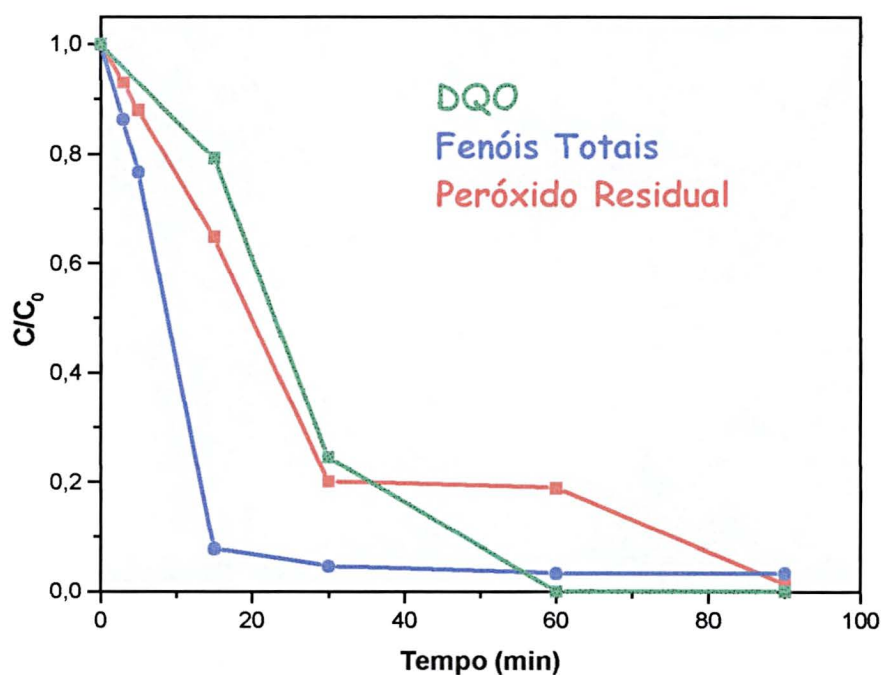
Utilizando-se o método de Folin-Ciocalteu, verificou-se uma degradação de formas fenólicas da ordem de 93%, em 15 minutos de tratamento (Figura 19). A decomposição do peróxido de hidrogênio é igualmente rápida, atingindo valores de cerca de 80% em 30 min de reação. A DQO pode também ser removida com uma cinética bastante favorável, com índices de redução superiores a 99%, em tempos de 60 min.





**Figura 18.** A) Monitoramento do processo de degradação do Fenol por Espectroscopia UV/VIS

B) Evolução do sinal na região de máximo do Fenol, durante o processo de degradação do Fenol pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 19.** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do Fenol pelo sistema UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 5.1.3. Sistemas Homogêneos, foto-Fenton

#### 5.1.3.1 Estudos Preliminares de Otimização

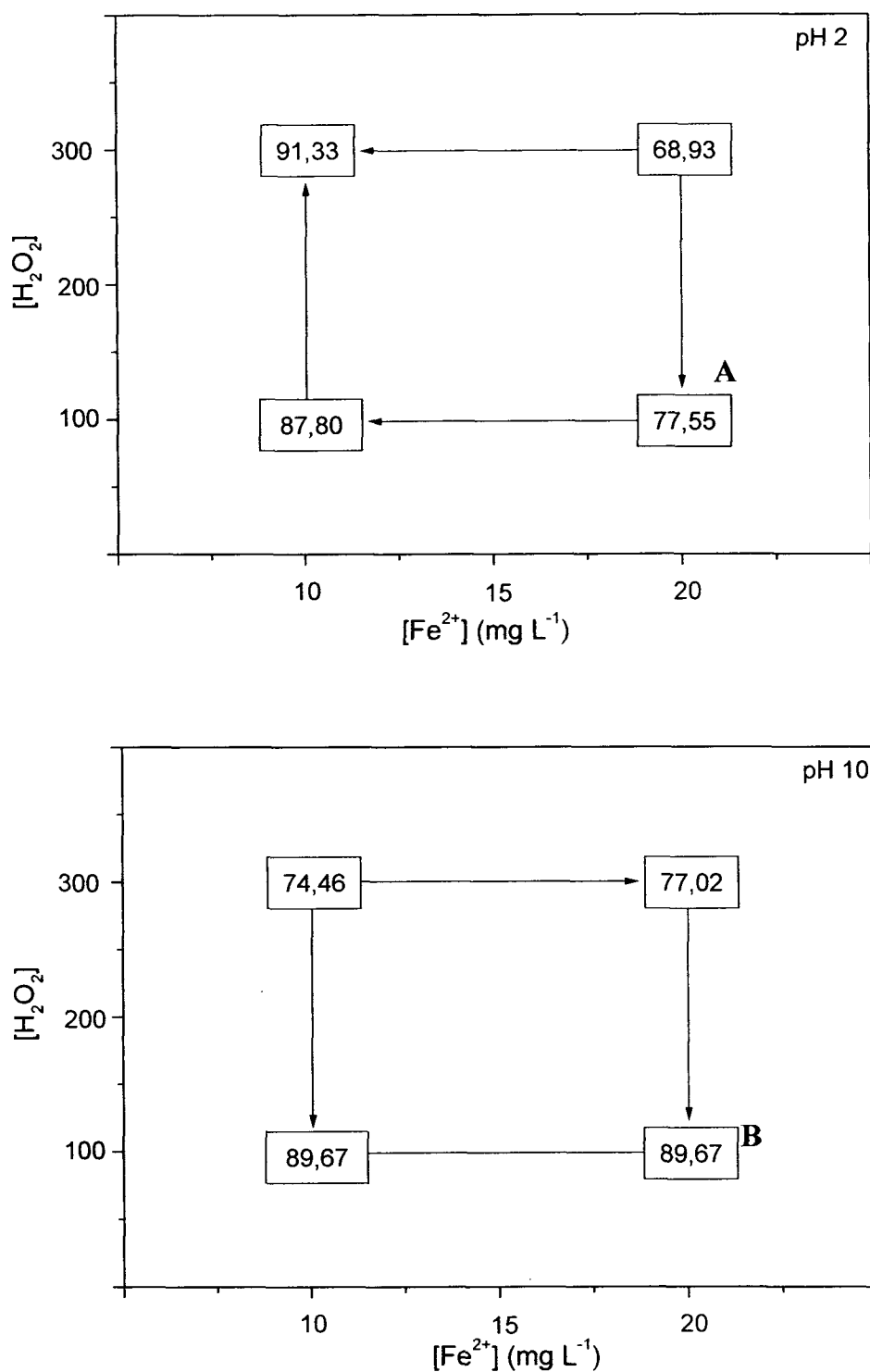
Para verificação das melhores condições de pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro (II), utilizou-se o planejamento fatorial  $2^3$ , com ponto central, apresentado na Tabela 8. Neste caso, as dificuldades no monitoramento do processo de degradação por espectroscopia UV-VIS são ainda maiores, em função da forte absorção do peróxido de hidrogênio e do ferro (III), produzido no decorrer do processo. Por este motivo, o planejamento foi processado utilizando-se a redução de DQO como resposta analítica do sistema.

**Tabela 8.** Planejamento fatorial  $2^3$  para otimização da degradação de Fenol pelo processo foto-Fenton.

Variável	Nível (-)	Nível (•)	Nível (+)	
pH	2	6	10	
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], mg L <sup>-1</sup>	100	200	300	
[Fe <sup>2+</sup> ], mg L <sup>-1</sup>	10	15	20	
Experimento	Variáveis			%Redução de DQO
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[Fe <sup>2+</sup> ]	pH	
1	-	-	-	87,80
2	+	-	-	91,33
3	-	+	-	77,55
4	+	+	-	68,93
5	-	-	+	89,67
6	+	-	+	74,46
7	-	+	+	89,67
8	+	+	+	77,02
9	•	•	•	67,68
10	•	•	•	67,68

Embora possa parecer estranha a aplicação de um sistema Fenton em pHs tão elevados quanto os estudados no planejamento inicial, nos pareceu adequado aproveitar a oportunidade para verificar a eficiência de um processo heterogêneo, envolvendo óxido férrico (precipitado nestas condições experimentais) e peróxido de hidrogênio. Para facilitar a interpretação destes resultados, o planejamento original foi fracionado em dois planejamentos  $2^2$  (um para cada valor de pH), cujas representações geométricas são apresentadas na Figura 20.

Observa-se nesta Figura, poucas diferenças entre os sistemas operados em diferentes valores de pH. Por uma questão de conveniência, o pH=2 foi escolhido como condição de tratamento, uma vez que consideramos o acerto inicial do pH uma operação unitária menos complexa do que a disposição do lodo proveniente da precipitação do ferro. Trabalhando-se neste valor de pH, as melhores condições de degradação estão representadas por 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 10 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, condições estas que permitiram uma remoção de DQO da ordem de 90%, em apenas 15 min de tratamento (Figura 20A).

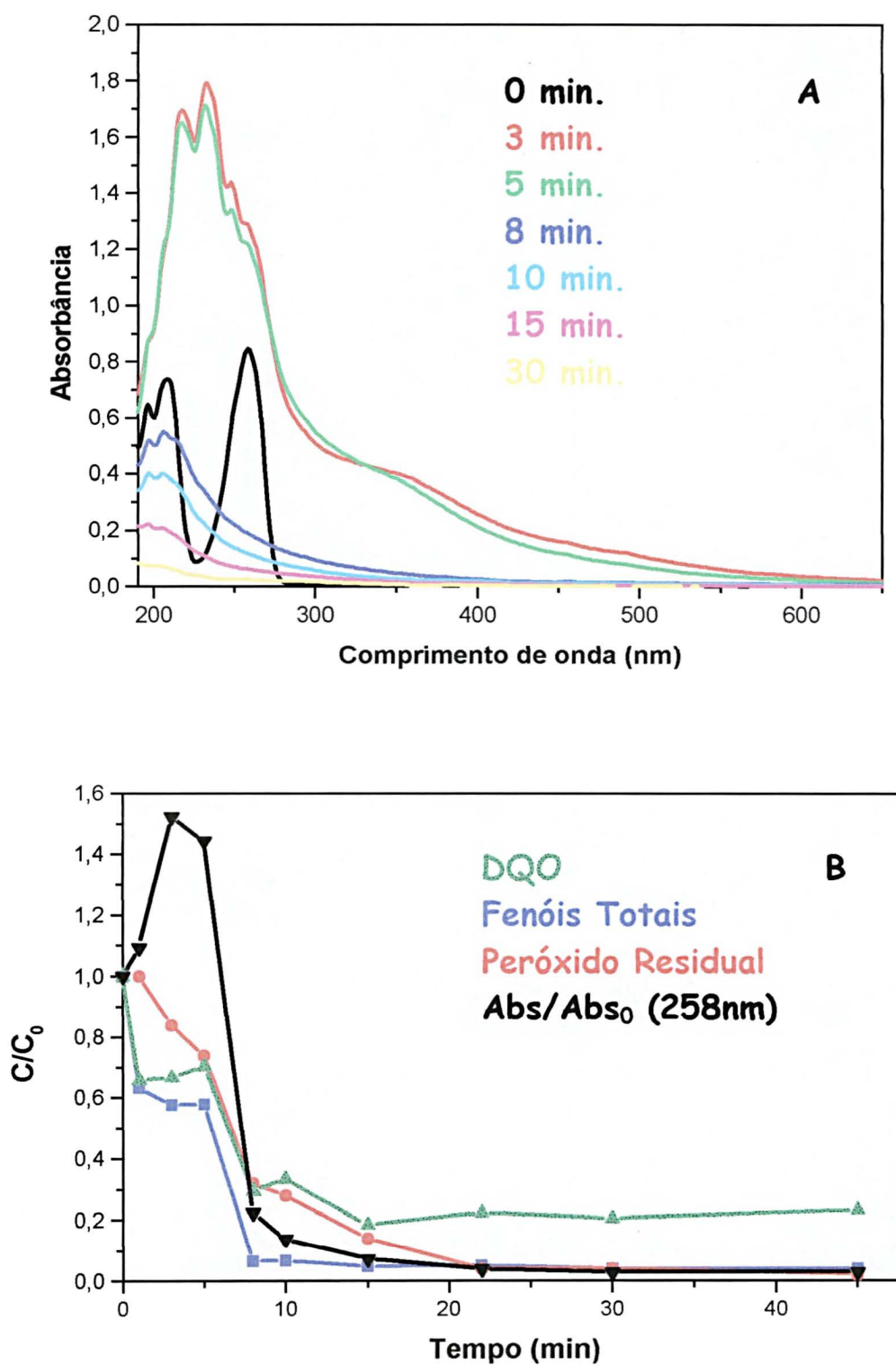


**Figura 20.** Interpretação geométrica do planejamento de otimização preliminar para (A) pH=2 e (B) pH=10. Resposta: redução da DQO (%), para tempo de reação de 15 min.

### 5.1.3.2. Cinética de Degradação do Fenol, Sistema foto-Fenton

Utilizando-se espectroscopia UV-VIS como ferramenta de monitoramento do processo de degradação (Figura 21A), observa-se um comportamento muito similar aos observados até o momento. Isto é, acentuado aumento do sinal nos primeiros momentos do tratamento, especialmente na região visível do espectro. Trata-se de um comportamento bastante coerente com a natureza dos processos avançados de degradação, que normalmente levam à formação de espécies poli-hidroxiladas que derivam a estruturas quinônicas, fortemente coloridas. O importante é que, a partir de 8 min de tratamento, estas estruturas transientes são eficientemente degradadas, o que faz com que o sinal espectrofotométrico seja reduzido a praticamente zero, em tempos superiores a 30 min.

Utilizando-se as ferramentas analíticas complementares (Figura 21B), observa-se uma rápida redução da DQO e do teor de estruturas fenólicas, com remoções máximas da ordem de 80 e 95%, respectivamente, em tempos de reação de 15 min. Um importante antecedente adicional está representado pela, também rápida, decomposição do peróxido de hidrogênio, a qual mostra-se praticamente completa em 20 min de tratamento. Trata-se de um antecedente importante, uma vez que implica a não-inclusão de novos poluentes no sistema de tratamento proposto.



**Figura 21.** A) Monitoramento do processo de degradação do Fenol por Espectroscopia UV-VIS. B) Evolução da DQO, Fenóis Totais, Peróxido Residual e Abs/Abs<sub>0</sub> (258nm) pelo sistema foto-Fenton.

#### 5.1.4. Avaliação Comparativa dos Processos em Estudo

Caracterizados os diversos sistemas fotoquímicos de interesse, tornou-se importante conhecer o seu comportamento frente à lignina, segundo substrato padrão selecionado para este estudo. Com o intuito de reduzir o número de ensaios, uma análise preliminar das vantagens e desvantagens oferecidas por cada um dos procedimentos foi realizada, de maneira a utilizar neste estudo o(s) processo(s) de maior potencialidade. Uma vez que a eficiência dos sistemas é comparável frente à degradação de fenol, a análise de conveniência deve levar em conta aspectos mais práticos, dos quais depende o desenvolvimento de sistemas operando em grande escala.

Embora eficiente, a fotocatalise apresenta dificuldades que derivam da sua natureza heterogênea. Isto é, a separação de uma fina suspensão do fotocatalisador pode ser fácil e convenientemente realizada quando em escala de bancada. Em estudos que envolvem um grande volume de resíduos, no entanto, esta separação é impraticável. Utilizando-se este argumento, os processos homogêneos apresentam vantagens indiscutíveis.

Com relação às duas alternativas homogêneas, vantagens e desvantagens podem ser salientadas. Dentre as mais importantes destacam-se:

- a. O sistema UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requer radiação ultravioleta (254 nm), o que obriga à utilização de fontes artificiais de energia (tipicamente lâmpadas a vapor de mercúrio) e materiais compatíveis com este tipo de radiação (quartzo). Por outro lado, o sistema praticamente não oferece restrições de pH, o que muito favorece a sua aplicabilidade.
- b. O sistema foto-Fenton apresenta a grande vantagem de poder ser processado na presença de radiação visível, o que facilita ainda mais o desenvolvimento de sistemas de tratamento mais econômicos. A sua grande desvantagem consiste nas sérias restrições de pH, uma vez que a

precipitação de óxido férrico, nas concentrações praticadas, se dá a partir de pH= 4,0.

Levando-se em consideração estes antecedentes, o fato de ambos efluentes em estudo apresentarem pH alcalino (superior a 8) e ainda o fato da lignina precipitar nos valores de pH que são necessários para aplicação do processo Fenton (pH=2), somente o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi selecionado para os estudos posteriores.

## **5.2. Estudo de Degradação de Lignina, Sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

### **5.2.1. Estudos Preliminares de Otimização**

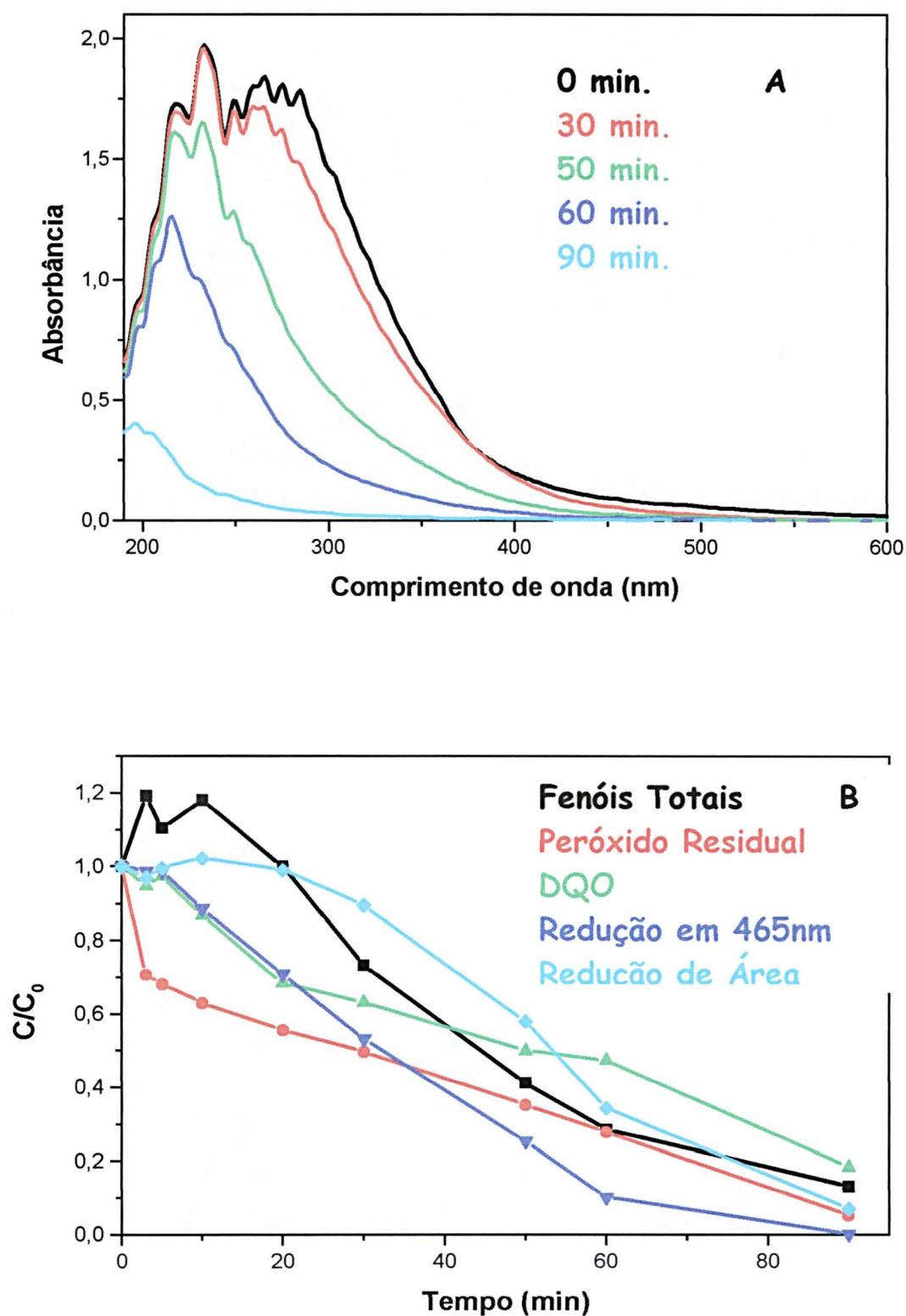
Nos estudos envolvendo lignina, o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi utilizando nas condições previamente otimizadas para degradação de fenol. Isto é, 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH=6, valor natural da solução aquosa de 500 mg L<sup>-1</sup> de lignina.

### **5.2.2 Cinética de Degradação da Lignina, Sistemas UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Monitorando-se o processo de degradação por espectroscopia UV-VIS (Figura 22A), verifica-se uma progressiva redução do sinal, mais ou menos proporcional em todas as regiões do espectro, sem formação de espécies de maior absortividade molar do que o composto de partida. No último tempo monitorado (90 min), o sinal apresenta-se significativamente reduzido, principalmente na região acima de 250 nm. Através dos resultados obtidos, nota-se que a cor e as espécies aromáticas foram completamente removidas nos tempos praticados.

Utilizando-se as ferramentas de controle restantes (Figura 22B), excelentes resultados foram também observados. Dentre outros se destacam a remoção de fenóis totais da ordem de 85%, DQO de aproximadamente 80% e peróxido de hidrogênio superior a 95%, em tempos de reação de 90 min. Adicionalmente, a cor da solução de lignina, medida de acordo com padrões internacionais em 465 nm, foi completamente reduzida no tempo máximo de reação.





**Figura 22.** A) Monitoramento do processo de degradação da Lignina por Espectroscopia UV/VIS. B) Evolução de Fenóis Totais, Peróxido Residual, DQO, Redução em 465nm (cor) e Redução de Área da Lignina pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### **5.3. Tratamento de Efluentes Papeleiros**

#### **5.3.1. Efluente de Branqueamento**

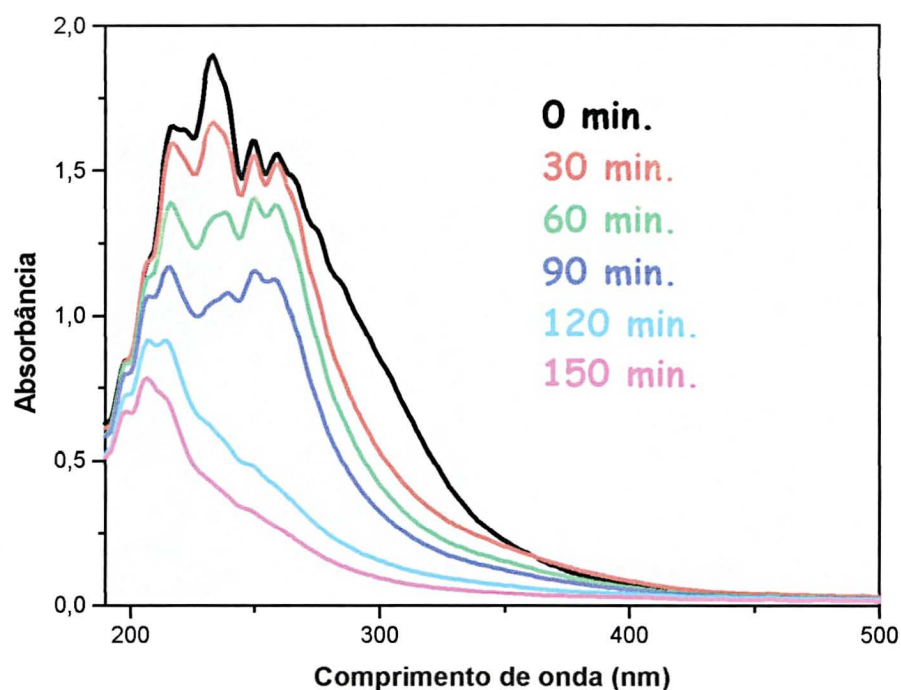
Os efluentes gerados no branqueamento de polpas celulósicas através de sistema livre de cloro elementar (ECF) costumam apresentar elevados valores de DQO (Tabela 5), em função da presença de inúmeras espécies químicas produzidas por fragmentação da lignina residual. A coloração é relativamente baixa, porque nestes processos de branqueamento geralmente utilizam oxidantes, como o peróxido de hidrogênio, que tipicamente destróem estruturas cromóforas, diminuindo assim sua coloração.

##### **5.3.1.1. Estudo Cinético de Degradação, Sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

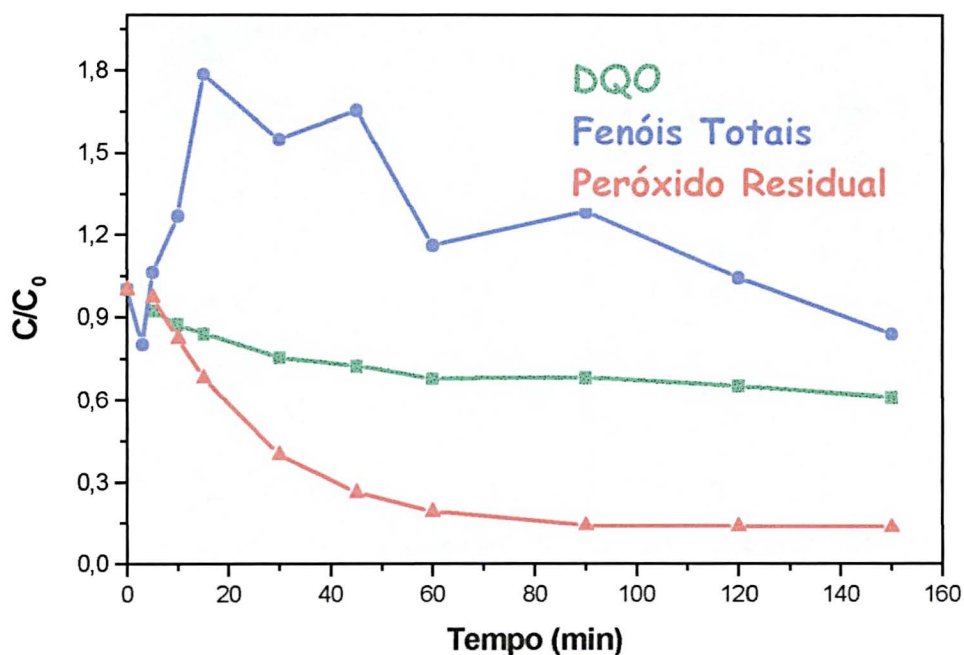
Devido ao pH do resíduo ser de aproximadamente 8,5, não foi possível trabalhar com o sistema foto-Fenton. Assim sendo, apenas o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi aplicado, utilizando-se as melhores condições de tratamento observadas com os substratos padrão e o reator de bancada.

Inicialmente, uma única adição de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizada. Nestas condições, o processo de degradação se dá lentamente, com poucas modificações nos tempos anteriores a 60 min. Na seqüência de espectros apresentados na Figura 23, observa-se uma discreta remoção da cor e poucas modificações da região espectral correspondente a formas aromáticas. Após 60 min, o processo torna-se mais efetivo, reduzindo significativamente todas as regiões do espectro. A cinética do processo de remoção de DQO mostra-se pouco favorável (Figura 24), com remoção máxima da ordem de 40 % em tempos de reação de 150 min. A evolução do teor de fenóis totais é bastante sintomática e característica deste tipo de processo. Inicialmente observa-se o surgimento de grandes quantidades de formas fenólicas, intermediários estes que são posteriormente degradados, até praticamente recuperação do sinal inicial. Avaliando-se comparativamente estes argumentos, é possível concluir que, mesmo não sendo observadas significativas mudanças espectrais, a atividade do processo é máxima até aproximadamente 45 minutos de reação. Esta fase de grande atividade é evidenciada pelo rápido consumo de peróxido e pelo surgimento de grandes quantidades de

espécies fenólicas, sendo que este último fato seria o responsável pela pouca modificação observada no perfil espectral.

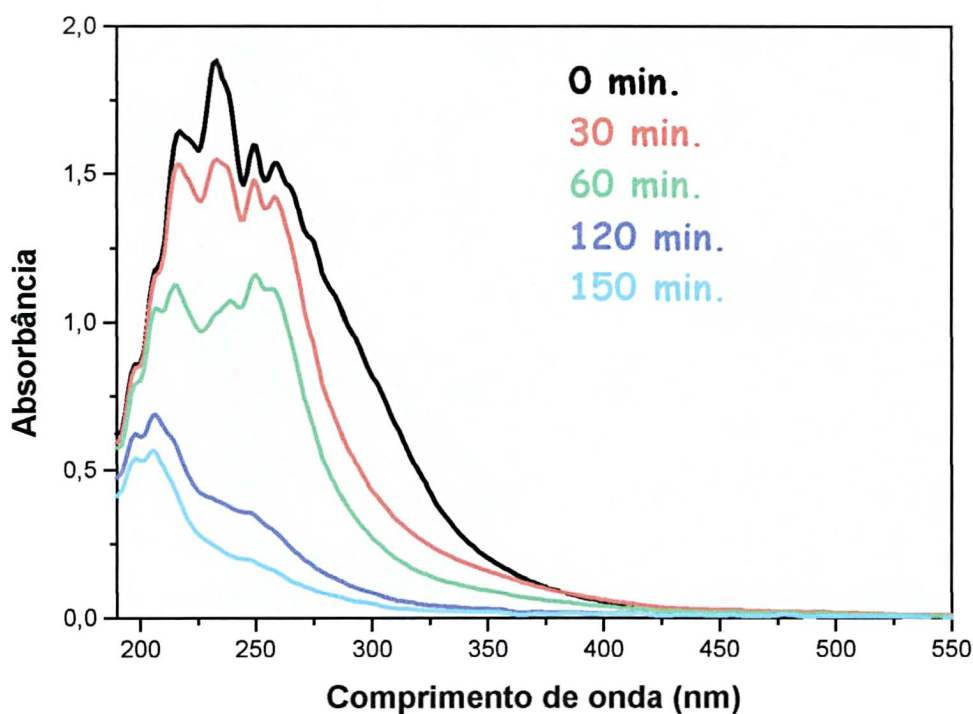


**Figura 23.** Monitoramento do processo de degradação do efluente de branqueamento, por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uma adição de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

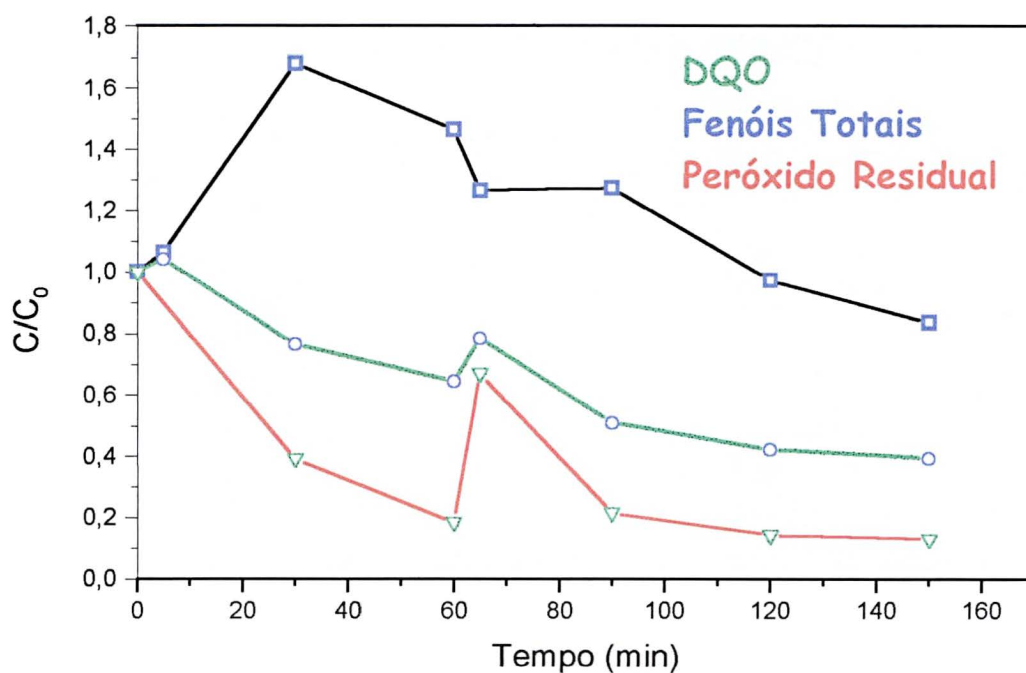


**Figura 24.** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de branqueamento pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uma adição de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

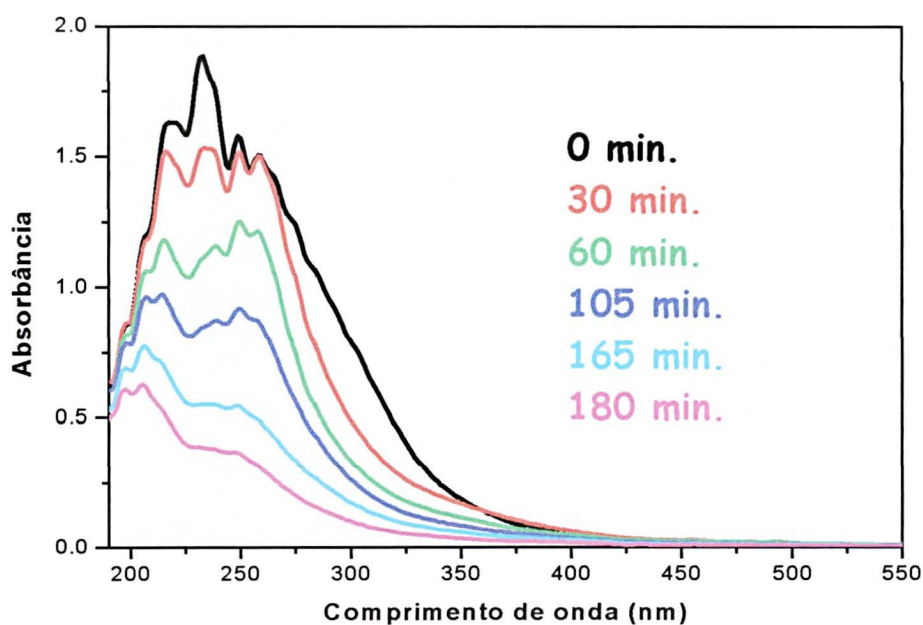
Em função do rápido consumo de peróxido de hidrogênio, mais dois estudos cinéticos foram realizados, desta vez com 2 e 3 adições sucessivas de peróxido. Realizando-se uma segunda adição, no tempo de 60 min (Figuras 25 e 26), observa-se uma remoção mais eficiente da DQO (aproximadamente 60% em 150 min) e a obtenção de um perfil espectral onde pode-se observar uma remoção mais eficiente das formas aromáticas, cuja absorção é centrada em 300 nm. Com 3 adições consecutivas, nos tempos de 0 min, 60 min e 120 min, o processo de degradação não é adicionalmente favorecido, como pode ser visualizado nos resultados apresentados nas Figuras 27 e 28.



**Figura 25.** Monitoramento do processo de degradação do efluente de branqueamento, por Espectroscopia UV/VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Duas adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1<sup>a</sup> adição t = 0 min. e 2<sup>a</sup> adição t = 60 min.

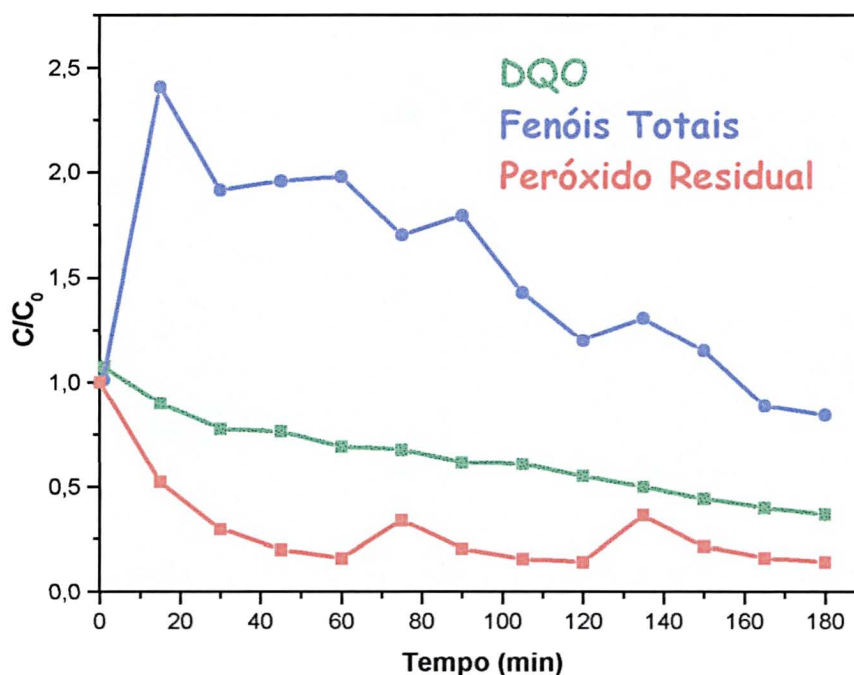


**Figura 26.** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de branqueamento pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Duas adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min. e 2ª adição t = 60 min.



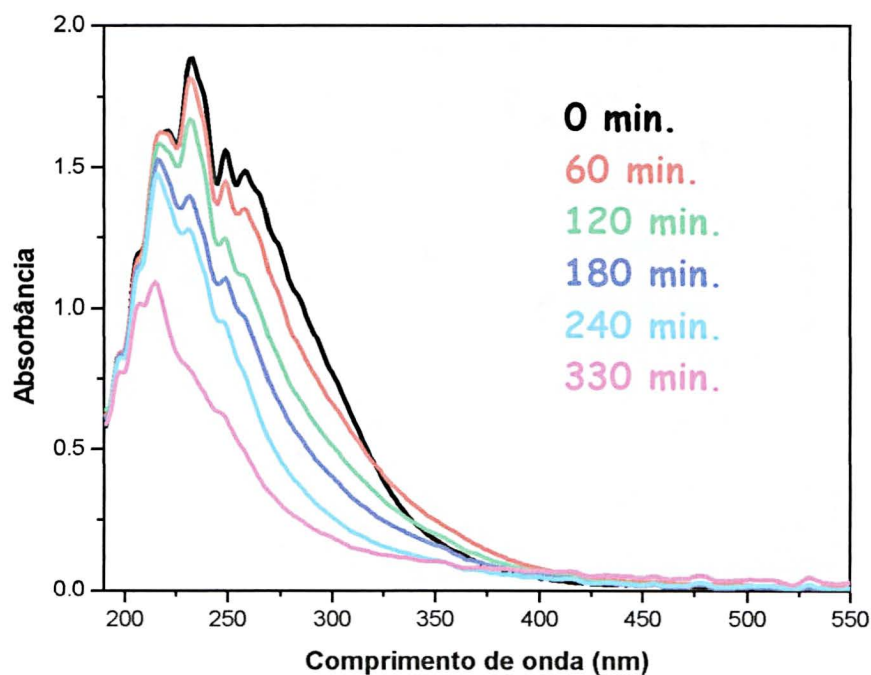
**Figura 27.** Monitoramento do processo de degradação do efluente de branqueamento por espectroscopia UV/VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Três adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min.; 2ª adição t = 60 min. e 3ª adição t = 120 min.



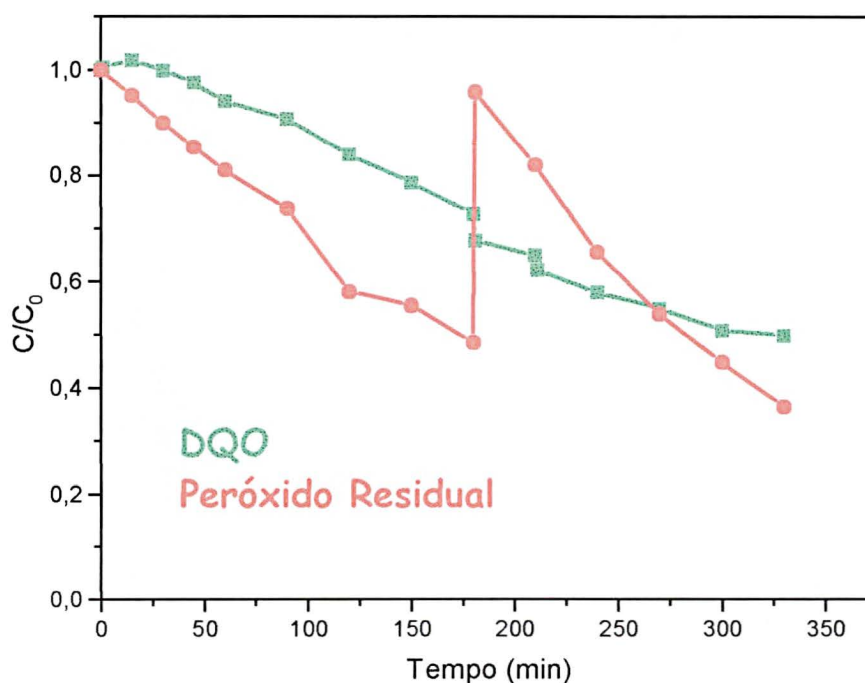


**Figura 28.** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de branqueamento pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Três adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min.; 2ª adição t = 60 min. e 3ª adição t = 120 min.

Utilizando-se as condições consideradas de maior eficiência (2 adições de peróxido, 300 mg L<sup>-1</sup>), estudos de degradação foram realizados com um maior volume de resíduo (1,5 L) e um reator de recirculação (GERMETEC – lâmpada de 40 W). Nestas condições, a degradação do resíduo foi pouco expressiva (Figura 29), mesmo estendendo o tratamento por tempos superiores a 3 horas. Provavelmente, o pequeno volume do reator e, conseqüentemente, o baixo tempo de retenção do resíduo, foi o principal fator limitante. Se considerarmos a vazão de trabalho (aproximadamente 1L/min) e a capacidade do reator (aproximadamente 700 mL), é possível estimar um tempo de permanência do resíduo no interior do reator inferior a um minuto. Nestas condições, a decomposição de peróxido de hidrogênio se dá lentamente (ver Figura 30), o que diminui significativamente a eficiência do processo.



**Figura 29.** Monitoramento do processo de degradação do efluente de branqueamento por Espectroscopia UV/VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reator de recirculação Germetec. Duas adições sucessivas de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1<sup>a</sup> adição t = 0 min. e 2<sup>a</sup> adição t = 180 min.

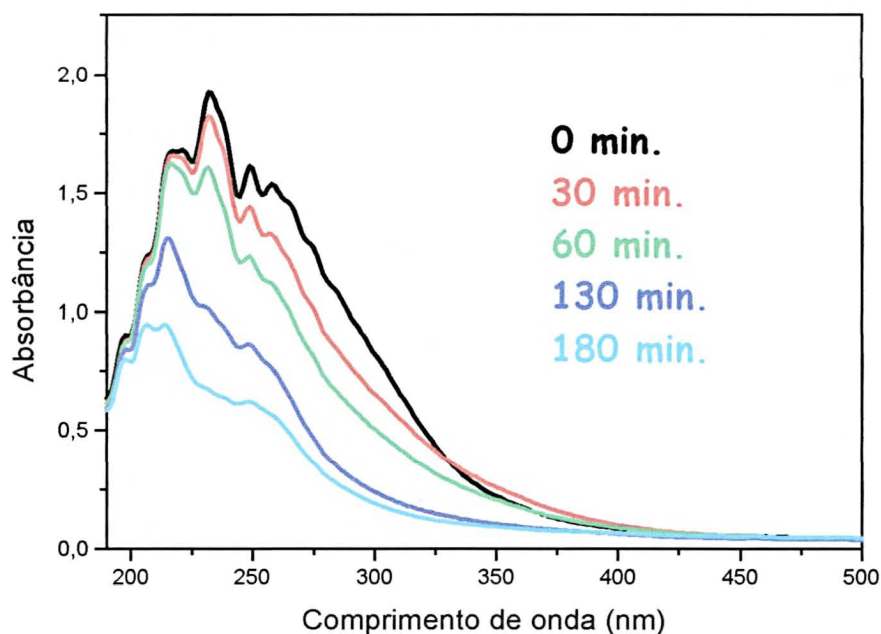


**Figura 30.** Evolução da DQO e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de branqueamento pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reator de recirculação Germetec. Duas adições sucessivas de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1<sup>a</sup> adição t = 0 min. e 2<sup>a</sup> adição t = 180 min.

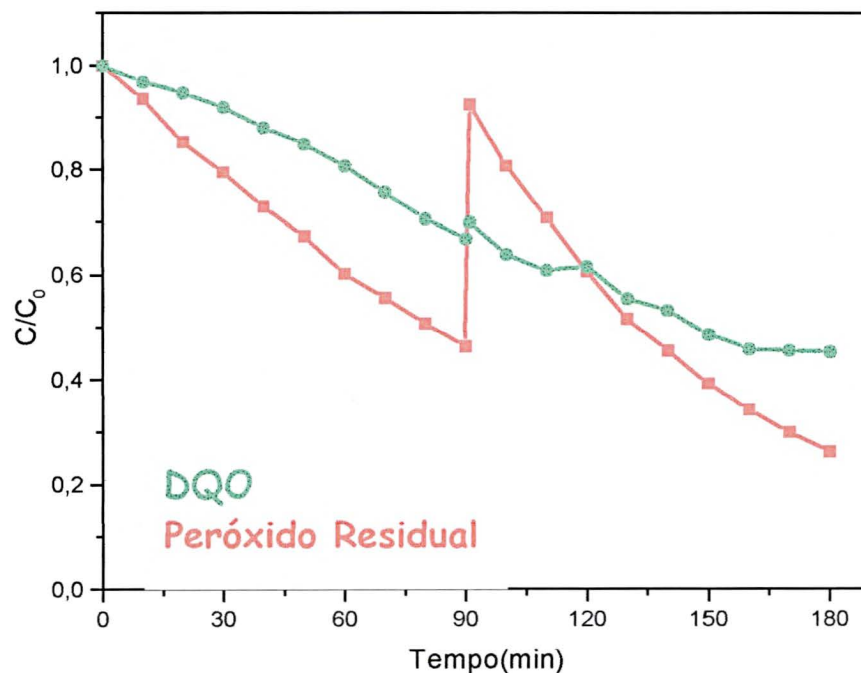
Uma maior eficiência foi observada quando se utilizou um reator fotoquímico de maior rendimento fotônico (reator de recirculação UMEX ativado por microondas). Nas mesmas condições anteriores (Figura 31), a redução de igual fração da área espectral é conseguida em tempos que equivalem aproximadamente a metade (180 min). Nestes estudos, uma remoção máxima de DQO da ordem de 50% foi observada (Figura 32).

É conveniente salientar que há alguns anos atrás, quando os processos de branqueamento eram universalmente realizados por cloração, os resíduos de branqueamento apresentavam elevada toxicidade e resistência à degradação, em função de uma composição química relativamente conhecida (ex. fenóis, seringóis, guaiacóis e vanilinas cloradas). Para eliminar a toxicidade associada a estas espécies cloradas, o branqueamento passou a ser realizado por meio de seqüências oxidativas, empregando-se agentes como ozônio, peróxido de hidrogênio e oxigênio molecular. Obviamente, os compostos organoclorados foram eliminados dos resíduos. Entretanto, a toxicidade aguda continuou se manifestando de maneira importante, desta vez em função de uma composição química não completamente caracterizada. Desta forma, interpretar os resultados acima comentados, e principalmente a observada resistência à degradação, é bastante difícil, principalmente quando até a seqüência de branqueamento utilizada é considerada informação restrita. De qualquer forma, é possível admitir que a baixa eficiência do processo é uma função do baixo tempo de residência do resíduo no reator e resistência dos substratos presentes, tipicamente fragmentos de caráter fenólico.





**Figura 31.** Monitoramento do processo de degradação do efluente de branqueamento por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reator de recirculação UMEX. Duas adições sucessivas de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1<sup>a</sup> adição t = 0 min. e 2<sup>a</sup> adição t = 90 min.



**Figura 32.** Evolução da DQO e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de branqueamento pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reator de recirculação UMEX. Duas adições sucessivas de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1<sup>a</sup> adição t = 0 min. e 2<sup>a</sup> adição t = 90 min.

### 5.3.2. Efluente de Delignificação

O efluente de delignificação é um resíduo característico do processo de polpação de madeira. No processo Kraft, a madeira é tratada a quente com uma mistura de NaOH e Na<sub>2</sub>S, o que provoca a sua delignificação em índices de aproximadamente 95%. Este resíduo está constituído, portanto, de fragmentos de lignina, muitos dos quais de carácter fenólico (ver Tabela 5).

#### 5.3.2.1. Estudo Cinético de Degradação, Sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Utilizando-se as condições experimentais estabelecidas nos estudos envolvendo substratos padrão, isto é: uma adição de peróxido de hidrogénio, em concentração de 300 mg L<sup>-1</sup>, um estudo preliminar de remediação foi realizado, empregando-se o reator de bancada de 300 mL de capacidade.

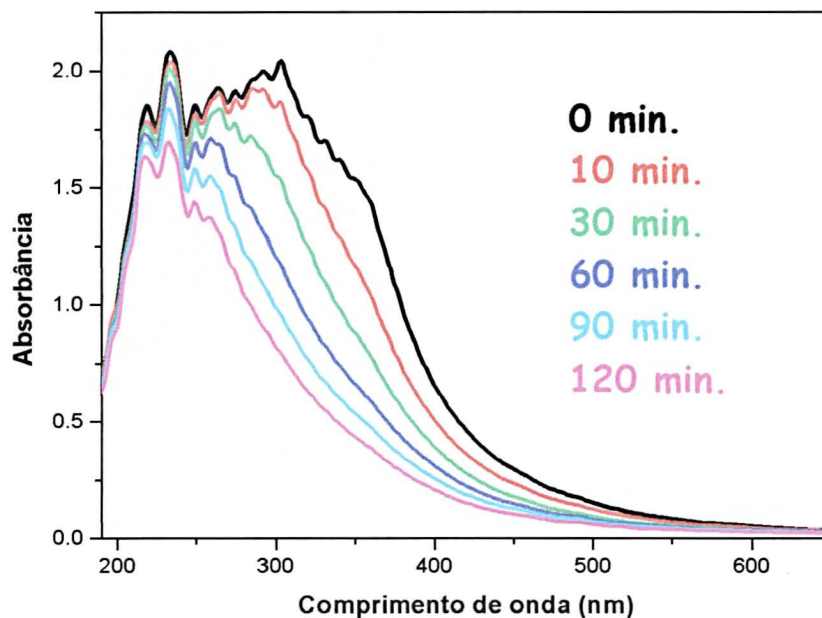
Utilizando-se a espectroscopia UV-VIS como controle analítico, observou-se uma lenta diminuição do sinal em praticamente toda a região monitorada (Figura 33), o que permite deduzir uma baixa eficiência do processo.

O monitoramento de fenóis totais confirma mecanismos de reação similares a todos os observados até o presente momento. Isto é, formação de espécies de carácter fenólico nos primeiros tempos de reação e degradação posterior até níveis bastante inferiores aos observados inicialmente (Figura 34).

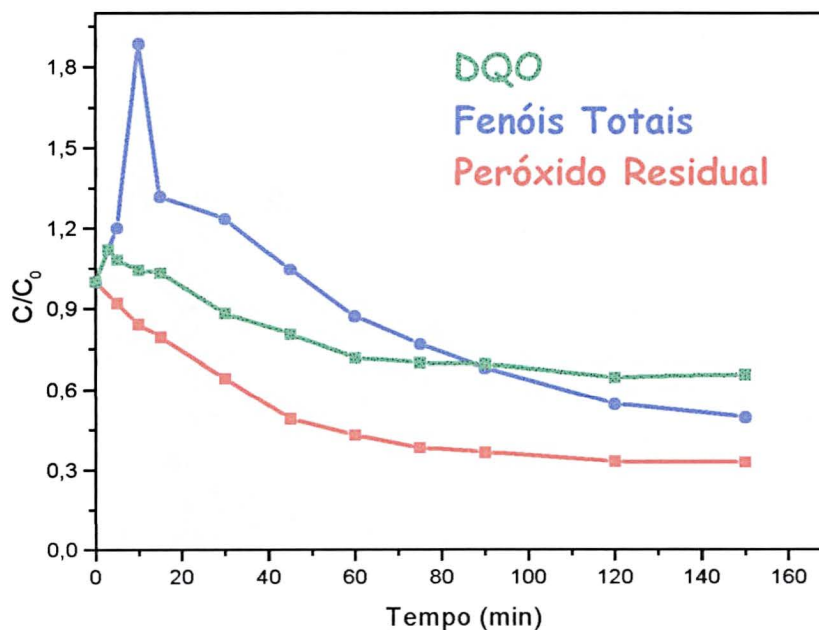
O fato da redução de DQO ter-se dado através de uma cinética desfavorável, apresentando um perfil bastante similar à da evolução de peróxido residual, novamente nos leva a considerar a necessidade de um sistema de adições sucessivas deste oxidante.

Utilizando-se o sistema de duas adições sucessivas, observa-se uma rápida degradação do resíduo, o que se manifesta através de rápido decaimento de todas as regiões espectrais monitoradas (Figura 35). Salienta-se o fato da cor e as espécies aromáticas serem removidas quase que totalmente, em tempos de 120 min. No último tempo monitorado existe ainda uma significativa absorbância na região inferior a 250 nm, que provavelmente está relacionada com estruturas mais simples que acumulam no final do processo (tipicamente ácidos carboxílicos e aldeídos).

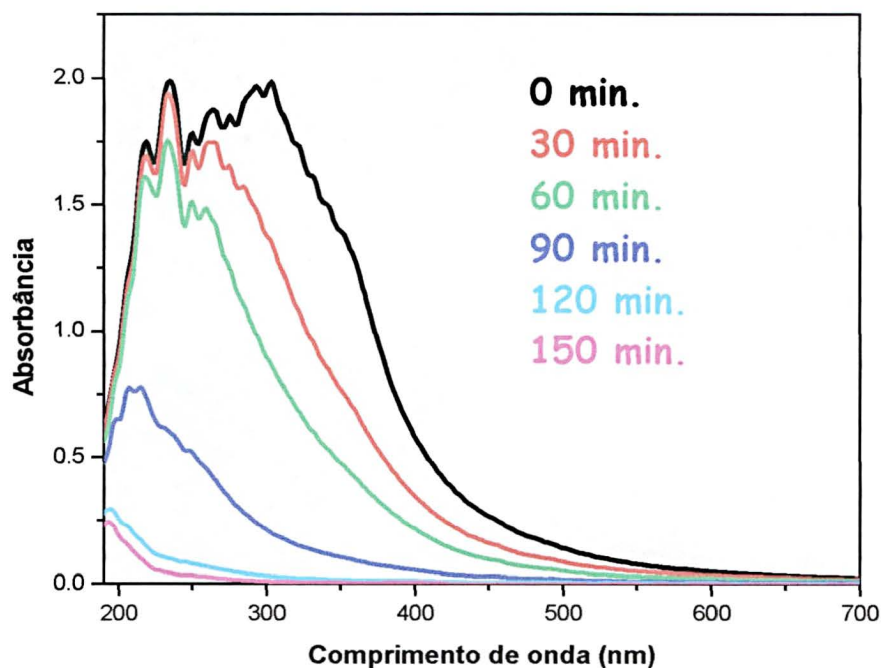
A remoção de DQO mostra-se superior a 90%, enquanto que o teor de fenóis totais, que aumenta nos primeiros momentos do tratamento, decresce até teores da ordem de 30% (Figura 36).



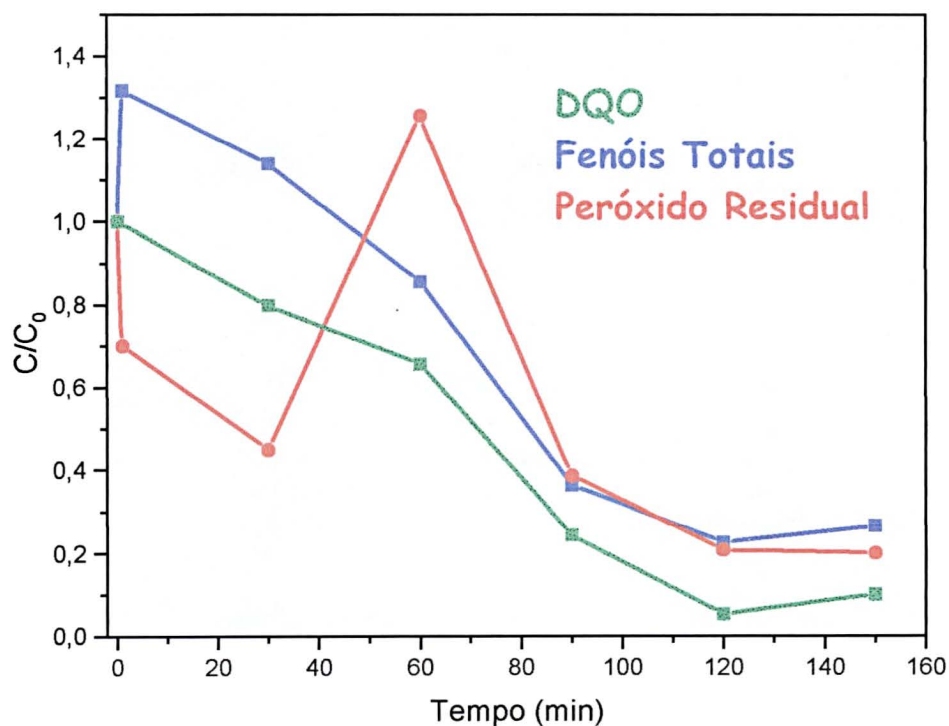
**Figura 33.** Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uma adição de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 34.** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de delignificação pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uma adição de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 35.** Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Duas adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1<sup>a</sup> adição t = 0 min. e 2<sup>a</sup> adição t = 30 min.

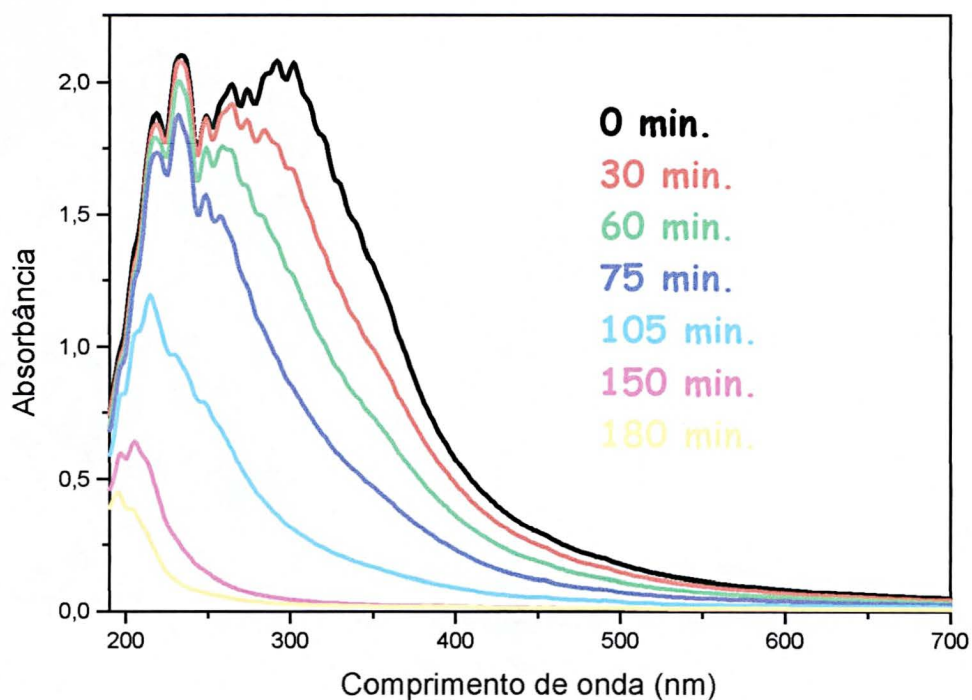


**Figura 36.** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de delignificação pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Duas adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1<sup>a</sup> adição t = 0 min. e 2<sup>a</sup> adição t = 30 min.

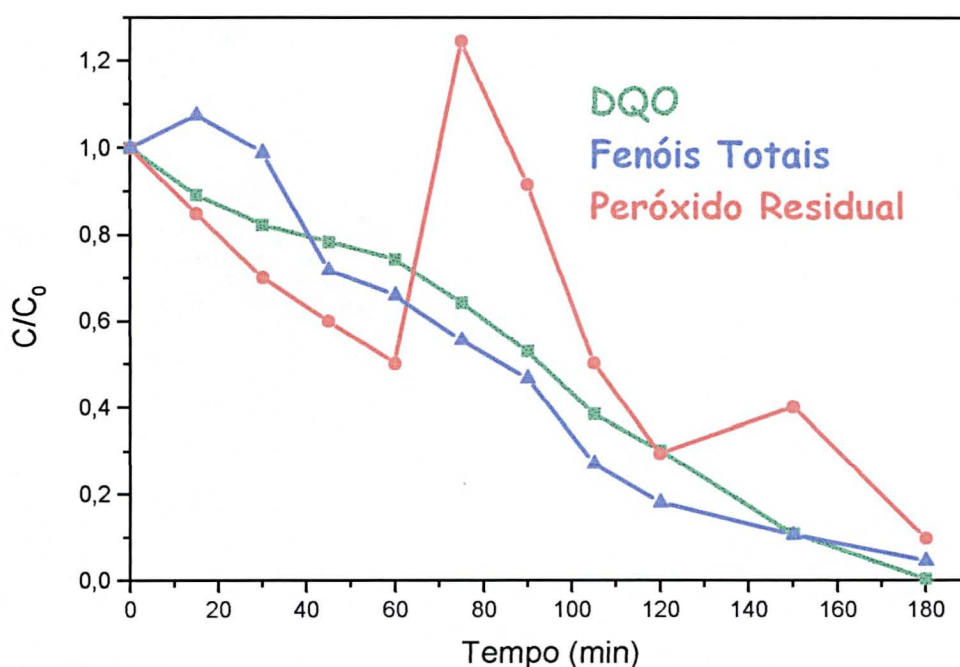
Com três adições sucessivas de peróxido, os resultados parecem ainda mais favoráveis. O estudo espectroscópico (Figura 37) mostra um perfil de degradação similar ao anterior. Entretanto, neste caso a remoção de DQO é estendida até índices superiores a 99%, em tempos de reação de 180 min (Figura 38).

Finalmente, utilizando-se um esquema de quatro adições sucessivas, desta vez com concentração de peróxido de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , encontraram-se os resultados mais favoráveis. Nestas condições, praticamente todos os parâmetros monitorados foram completamente remediados em tempos de reação da ordem de 120 min (Figuras 39 e 40). Trata-se de um resultado promissor, principalmente em função do caráter recalcitrante deste tipo de resíduo.

Vencidas as etapas preliminares de bancada, estudos em sistema de recirculação foram realizados. Novamente, os reatores de recirculação GERMETEC e UMEX foram utilizados, nas condições previamente otimizadas e com volumes de resíduo de 1,5 L. Os melhores resultados foram conseguidos com o reator ativado por microondas (UMEX), utilizando-se um esquema de duas adições sucessivas de peróxido, em concentração de  $300 \text{ mg L}^{-1}$ . Nestas condições, tanto a cor como o caráter aromático do resíduo foi removido eficientemente, em tempos de reação de 180 min (Figura 41 e 42).

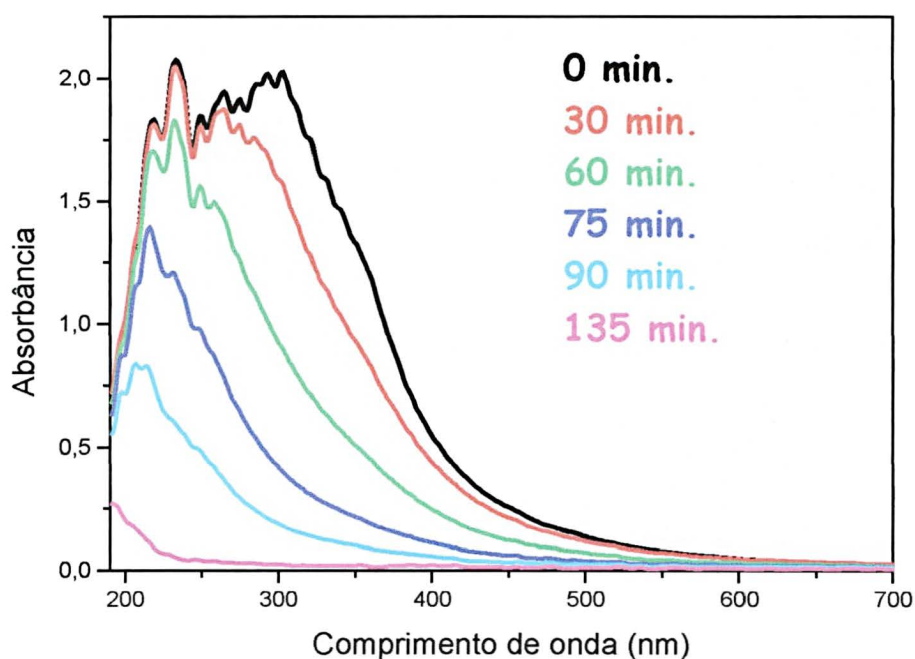


**Figura 37.** Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Três adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min.; 2ª adição t = 60 min. e 3ª adição t = 120 min.

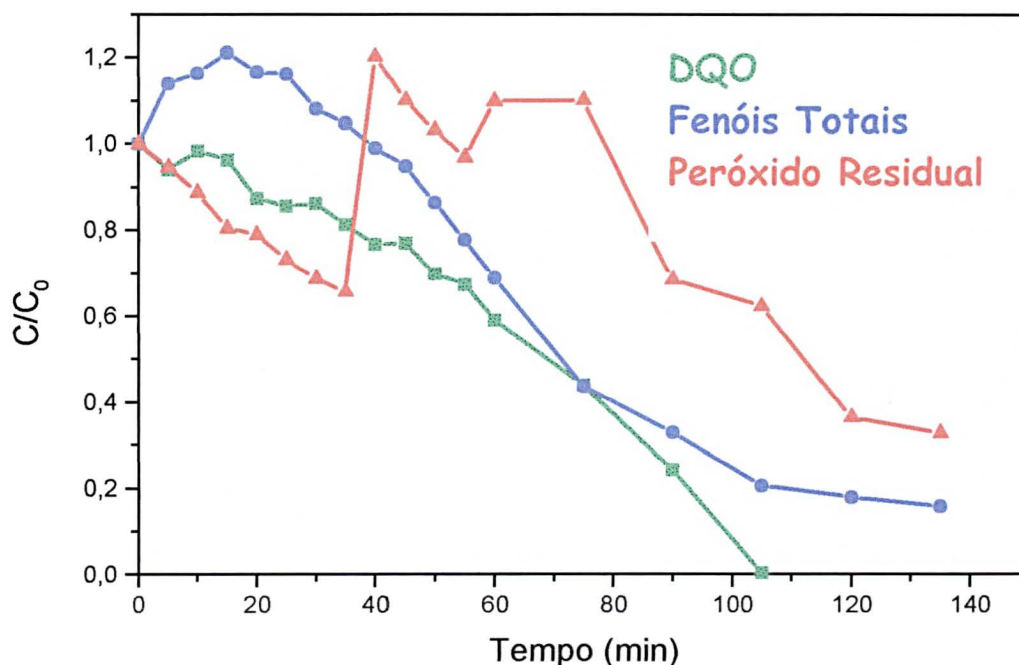


**Figura 38.** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de delignificação pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Três adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min.; 2ª adição t = 60 min. e 3ª adição t = 120 min.

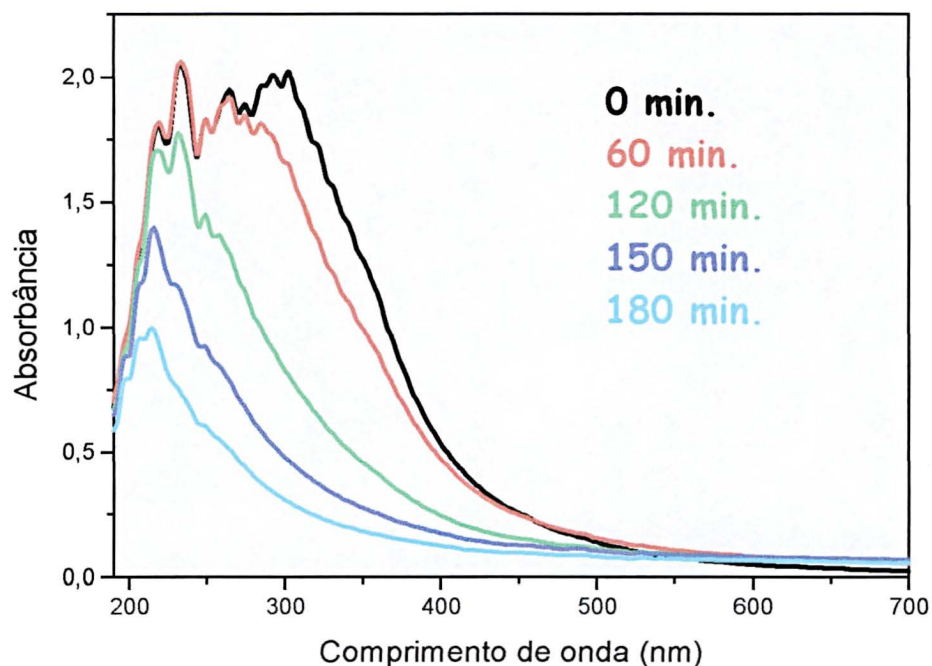




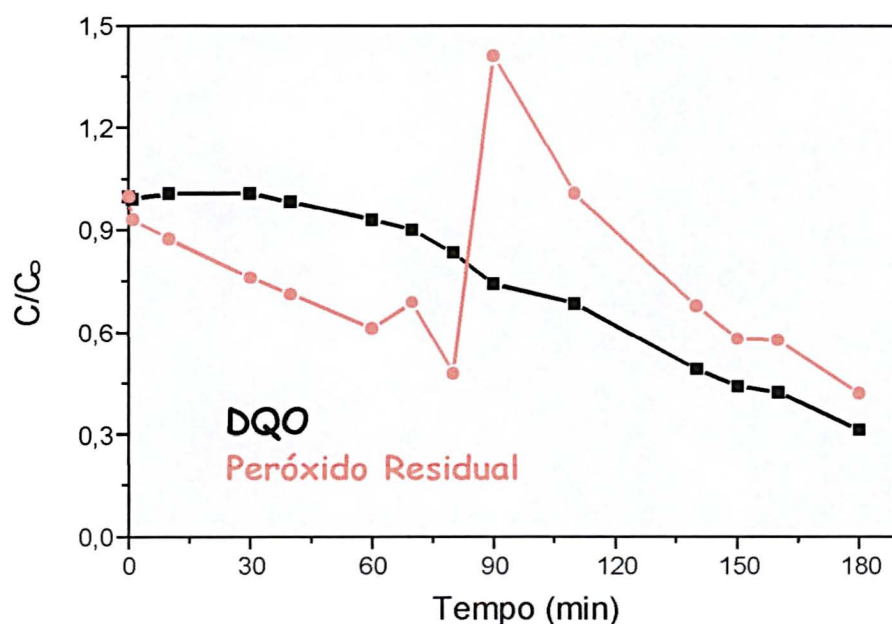
**Figura 39.** Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quatro adições de 150 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min.; 2ª adição t = 35 min.; 3ª adição t = 60 min. e 4ª adição t = 90 min.



**Figura 40.** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de delignificação pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quatro adições de 150 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min.; 2ª adição t = 35 min.; 3ª adição t = 60 min. e 4ª adição t = 90 min.



**Figura 41.** Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por espectroscopia UV-VIS pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reator de recirculação UMEX. Duas adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min. e 2ª adição t = 90 min.



**Figura 42.** Evolução da DQO e do Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de delignificação pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reator de recirculação Umex. Duas adições de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1ª adição t = 0 min. e 2ª adição t = 90 min.



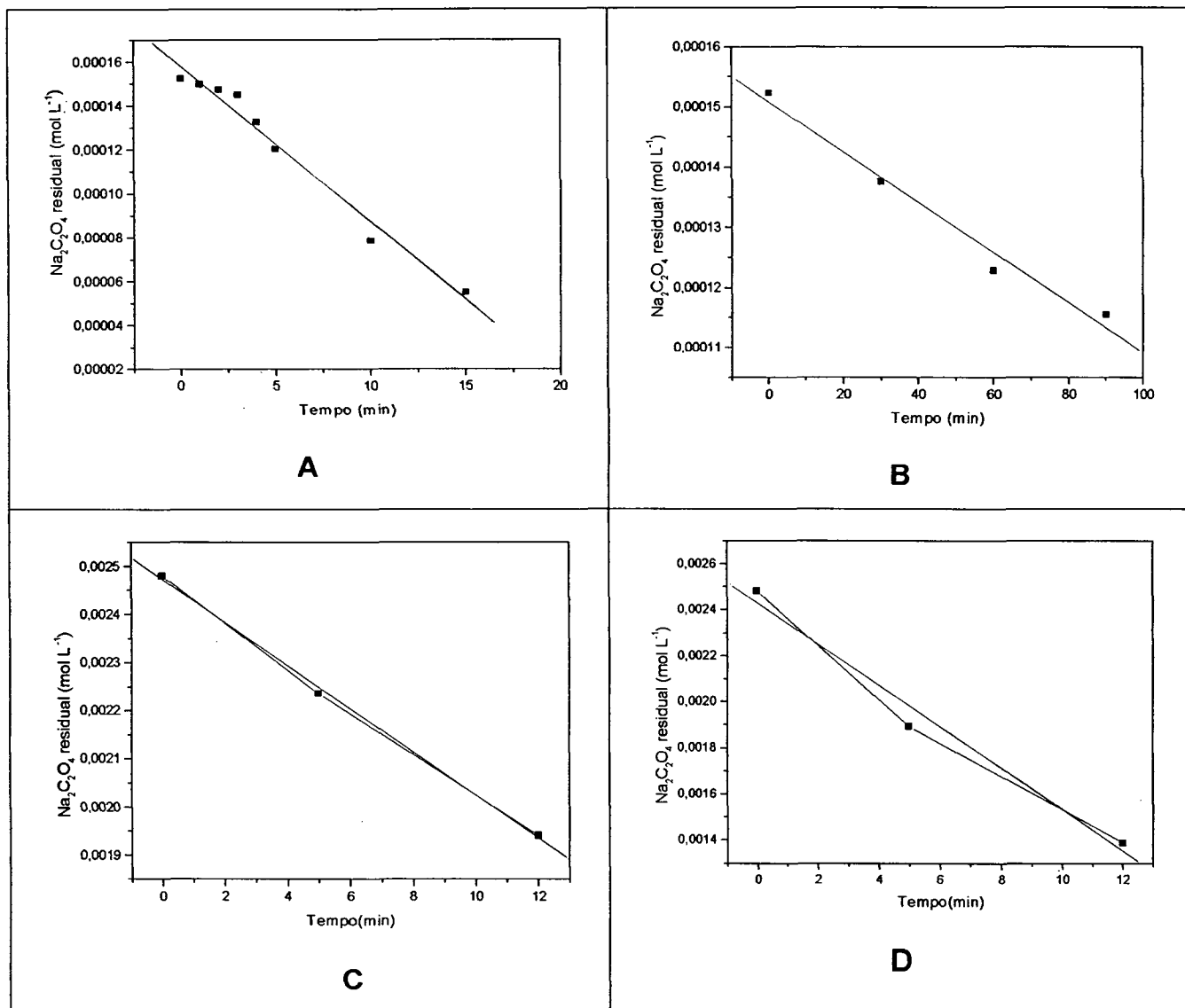
Os resultados obtidos até o presente momento indicam uma elevada eficiência de degradação dos processos em estudo, somente quando orientados a substratos modelo (fenol e lignina). Quando o processo é aplicado em resíduos papelleiros reais, a eficiência diminui significativamente, em razão da extrema complexidade destas matrizes. Adicionalmente, a operação de sistemas contínuos mostra-se inviável, principalmente em função do baixo tempo de retenção que as unidades fotoquímicas permitem.

Diante desta problemática, é possível perceber que procedimentos eficientes e econômicos somente poderão ser desenvolvidos a partir de sistemas que operem no modo batelada e que sejam assistidos por radiação solar. Dentro deste contexto, destaca-se os sistemas foto-fenton, que já tem demonstrado valor em estudos de remediação de matrizes de relevância ambiental.

#### **5.4. Tratamento de resíduos por processo Fenton assistidos por luz solar.**

##### **5.4.1. Ensaios preliminares**

Objetivando uma avaliação comparativa dos diversos sistemas de irradiação utilizados no decorrer deste estudo, o rendimento fotônico foi avaliado com auxílio do par actinométrico uranila/oxalato. Os resultados (Figura 43), indicam que a luz solar, com potência da ordem de 3 a 5 mWcm<sup>-2</sup>, fornece uma maior quantidade de fótons ( $I = 1,49 \times 10^{-6}$  mol de fótons L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) que a lâmpada a vapor de mercúrio ( $I = 2,37 \times 10^{-7}$  mol de fótons L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), mesmo quando esta é inserida no seio da solução. O baixo rendimento do sistema exposto à sombra ( $I = 1,39 \times 10^{-8}$  mol de fótons L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) era esperado, enquanto que a elevada eficiência de um coletor solar construído de maneira artesanal ( $I = 2,99 \times 10^{-6}$  mol de fótons L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) sugere fortemente a viabilidade de sistemas deste tipo.



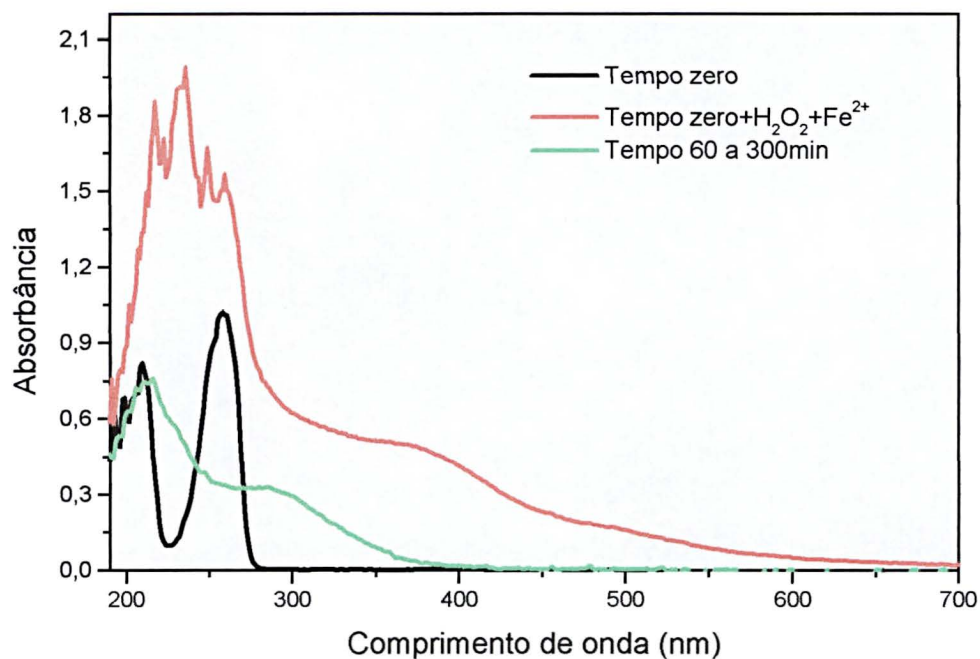
**Figura 43.** Estudo da decomposição de oxalato nos reatores indicados:

- A:** reator convencional, com irradiação artificial interna  
 $r: 0,988$ , Coeficiente angular:  $- 7,11 \times 10^{-7}$ )
- B:** reator convencional irradiado com luz solar, à sombra  
 $r: 0,989$ , Coeficiente angular:  $- 4,17 \times 10^{-7}$ )
- C:** reator convencional irradiado com luz solar, ao sol  
 $r: 0,999$ , Coeficiente angular:  $- 4,481 \times 10^{-5}$ )
- D:** reator convencional irradiado com luz solar, com coletor solar  
 $r: 0,990$ , Coeficiente angular:  $- 8,986 \times 10^{-5}$ )

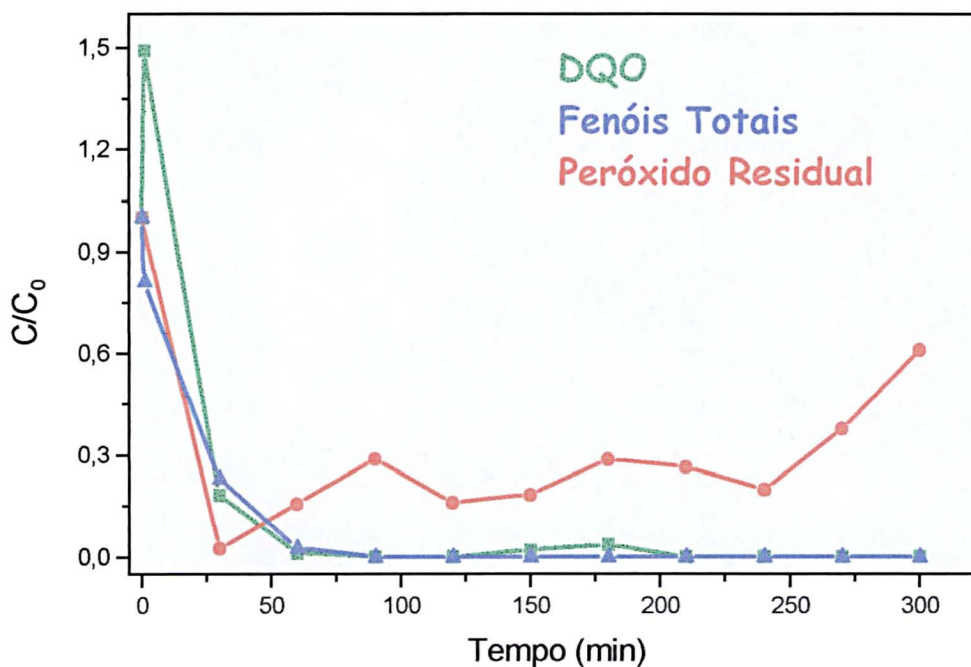
#### 5.4.2. Estudos de degradação de fenol

Utilizando-se um sistema Fenton assistido por radiação solar, e o sistema coletor mencionado anteriormente, estudos de degradação de soluções aquosas de fenol foram realizados, utilizando-se um sistema de múltiplas adições de peróxido de hidrogênio. Os resultados, apresentados na forma de uma seqüência de espectros na Figura 44, indicam que grandes modificações estruturais são induzidas na molécula de fenol, no instante em que a mistura de reagentes é adicionada ao sistema. Estas rápidas modificações redundam na formação de espécies de maior absorvidade molar em toda a região monitorada, o que se manifesta com surgimento de uma coloração marrom escura, característica de intermediários quinônicos. A partir de 60 min de reação o perfil espectral é significativamente reduzido, condição que se mantém até os últimos tempos praticados (300 min). Embora o sinal espectroscópico residual seja significativo, o que poderia sugerir o acúmulo de estruturas resistentes, há necessidade de lembrar que soluções aquosas de ferro (III) absorvem fortemente nesta região, principalmente nos valores de pH utilizados. Em pH entre 3 e 4 os íons férricos encontram-se na forma  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , que absorve com um perfil bastante próximo ao observado nos tempos finais do estudo.

Utilizando-se as ferramentas analíticas de controle (Figura 45), foi possível observar uma rápida degradação das formas fenólicas, estruturas que desaparecem quase completamente em tempos de reação da ordem de 90 min. Adicionalmente, observa-se que o decaimento da DQO apresenta um perfil bastante próximo, com remoção completa também em tempos de 90 min.



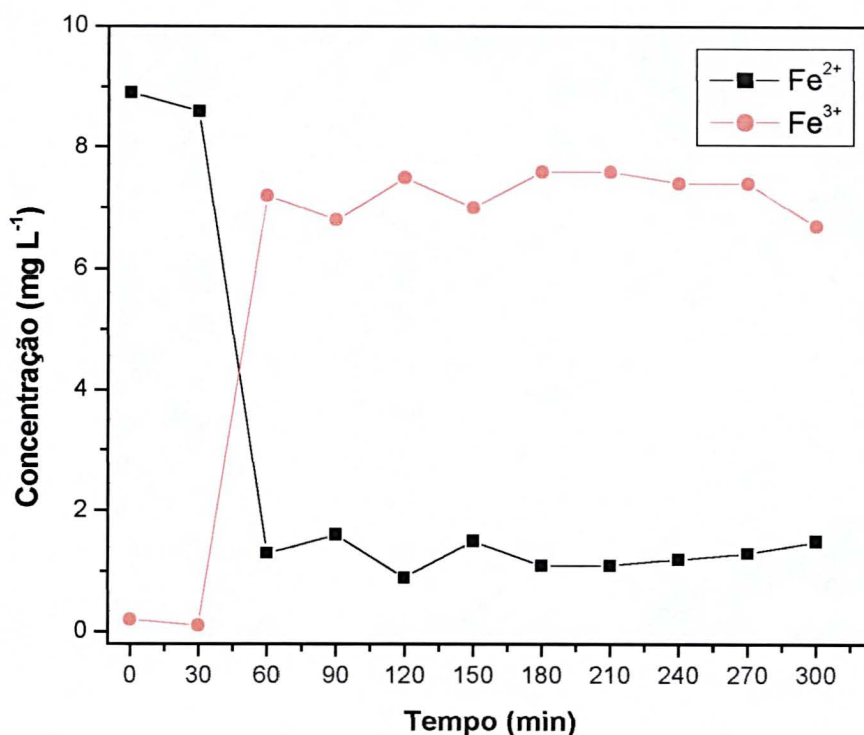
**Figura 44.** Monitoramento do processo de degradação do Fenol por Espectroscopia UV-VIS pelo sistema Fenton assistido por radiação solar. Coletor Solar. Adição de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no  $t = 0 \text{ min}$ . Demais adições a cada 30 min. para completar  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 45.** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do Fenol pelo sistema Fenton assistido por radiação solar. Coletor Solar. Adição de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no  $t = 0 \text{ min}$ . Demais adições a cada 30 min. para completar  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A diminuição progressiva das estruturas fenólicas e da DQO pode parecer um contra-senso, quando se leva em consideração o significativo aumento do sinal espectroscópico e o surgimento de cor, nos primeiros tempos de reação. Embora a indisponibilidade de ferramentas analíticas inviabilize a identificação de intermediários e a proposta dos mecanismos de degradação envolvidos, existem antecedentes bibliográficos que permitem interpretar observações deste tipo. Em geral, se admite que o processo de degradação de fenol pode levar à formação de intermediários polihidroxilados e quinonas, que aumentam o sinal espectroscópico na região compreendida entre 250 e 500 nm, sem, no entanto, contribuir significativamente para os parâmetros de fenóis totais e DQO. Por outro lado, aumentos significativos na região ultravioleta (200-250 nm) podem ser explicados pelo surgimento de espécies de maior massa molecular, que surgem pelo acoplamento de radicais fenoxi (Peiró et al., 2001). Observa-se também nesta figura, um rápido consumo de peróxido de hidrogênio, parâmetro que foi mantido em concentrações aproximadas de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  durante todo o decorrer do processo, por adição contínua.

Algumas interessantes observações, que envolvem a mecânica do processo foto-Fenton, podem ser realizadas a partir da evolução das formas férricas e ferrosas durante o processo de degradação (Figura 46). Observa-se que, embora a atividade do processo seja bastante evidente nos primeiros minutos de reação, o processo Fenton somente se torna significativo a partir dos primeiros 30 min de reação. Em função deste fato, a exacerbada atividade inicial do processo poderia ser explicada pela manifestação de processos paralelos (exemplo: fotólise na presença de peróxido de hidrogênio), o que justificaria o rápido consumo deste oxidante, nos primeiros instantes da reação. A partir de 30 min o processo Fenton se mostra bastante ativo, o que leva a uma transformação quase completa das formas ferrosas em férricas. A partir deste momento, o processo de degradação deve se sustentar por processos *like-Fenton*, catalisados por íons férricos.

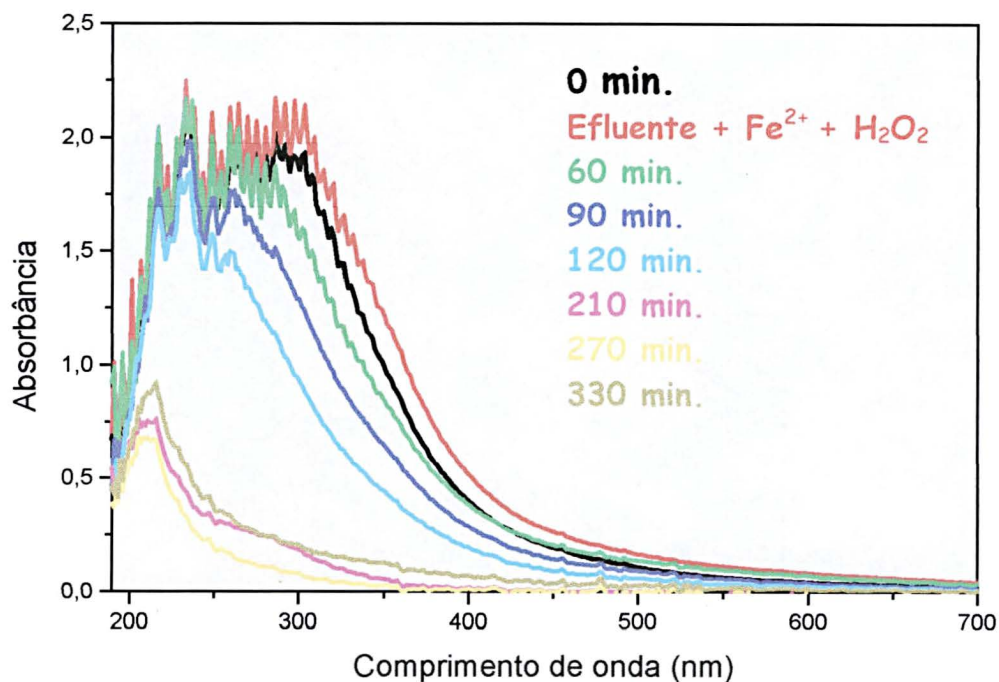


**Figura 46.** Evolução das formas férricas e ferrosas durante o processo de degradação do Fenol pelo sistema Fenton assistido por radiação solar. Coletor Solar. Adição de 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no t = 0 min. Demais adições a cada 30 min. para completar 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 5.4.3. Estudos de tratamento de efluente de delignificação

Procedendo-se de maneira análoga ao experimento já descrito para a degradação de fenol, isto é, utilizando-se um sistema Fenton assistido por radiação solar com auxílio de um sistema coletor de energia solar e com múltiplas adições de peróxido de hidrogênio, fez-se um estudo para a degradação do efluente de delignificação, oriundo da fabricação da polpa de papel pelo processo Kraft. Conforme pode ser observado na Figura 47, a sequência de espectros indica modificações estruturais significativas no instante em que se adicionam os reagentes ao sistema. A partir daí, observa-se uma degradação contínua até os últimos tempos praticados. A partir de 210 min o processo parece estabilizado, observando-se um sinal espectroscópico que poderia indicar a presença de substâncias transientes resistentes

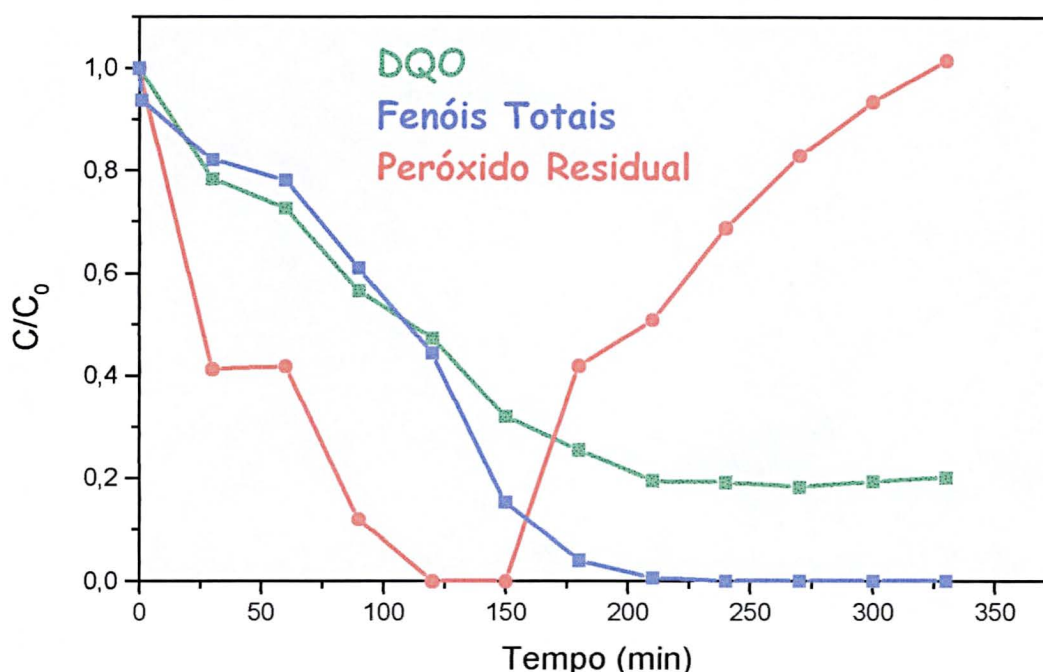
ao tratamento. Entretanto, há necessidade de lembrar a significativa absorção de  $\text{Fe}^{+3}$  presente em solução.



**Figura 47.** Monitoramento do processo de degradação do efluente de delignificação por espectroscopia UV-VIS pelo sistema Fenton assistido por radiação solar. Coletor Solar. Adição de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no  $t = 0 \text{ min.}$  Demais adições a cada 30 min. para completar  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Utilizando-se as ferramentas analíticas de controle (Figura 48), foi possível observar uma rápida degradação das formas fenólicas, estruturas que desaparecem quase completamente em tempos de reação de aproximadamente 210 min. Observa-se também que o decaimento da DQO apresenta um perfil semelhante, com remoção de 80% em 210 min de reação. Observa-se também nesta figura, um rápido consumo de peróxido de hidrogênio, parâmetro que foi mantido numa concentração de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  durante todo o decorrer do processo, por adição contínua a cada momento de coleta.





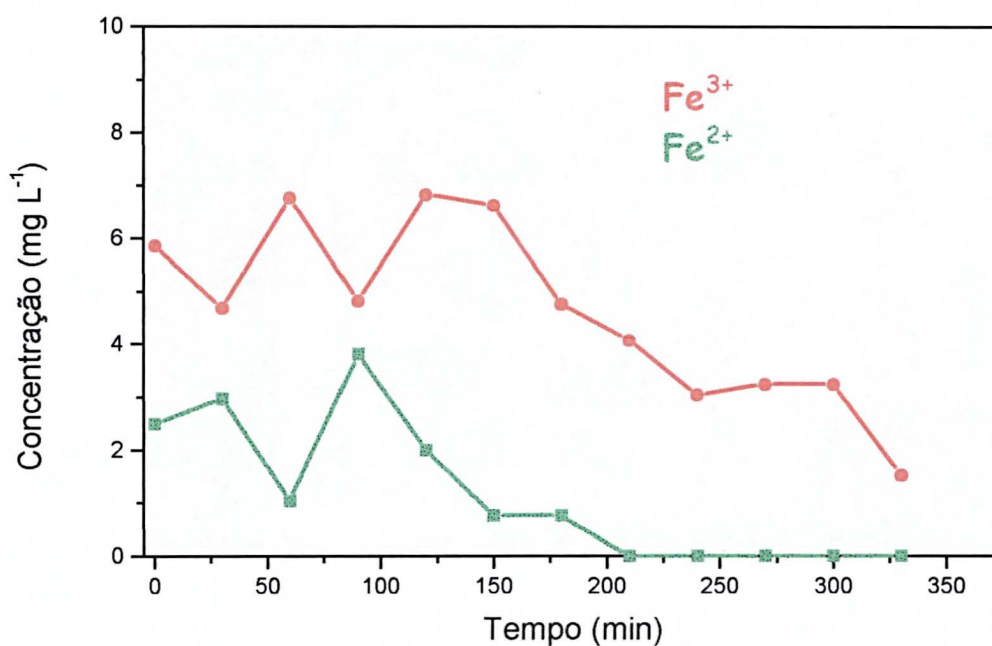
**Figura 48.** Evolução da DQO, Fenóis Totais e Peróxido Residual durante o processo de degradação do efluente de delignificação pelo sistema Fenton assistido por radiação solar. Coletor Solar. Adição de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no  $t = 0 \text{ min}$ . Demais adições a cada 30 min. para completar  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A evolução das formas ferrosas e férricas (Figura 49) indica que o processo Fenton se dá de maneira muito rápida, uma vez que no primeiro tempo monitorado (logo após a adição dos reagentes) a concentração de formas férricas prevalece. A partir deste momento observa-se o típico processo de interconversão, o qual mostra-se anômalo a partir de tempos da ordem de 150 min. Neste momento observa-se a precipitação de óxido férrico, mesmo em valores de pH inferiores a 3.

Amostras deste precipitado foram então submetidas a análise de raios X. No difratograma de raio X (ver Anexo 2) observa-se a existência de um halo amorfo centrado em  $22,6^\circ$  em  $2\theta$ , que pode ser relacionado com a desorganização do material, ou seja, este é um material com baixa cristalinidade.



Em  $35,6^\circ$  e  $62,5^\circ$  em  $2\theta$  temos sinais largos e de baixa intensidade, que podem ser um indício da presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de acordo com padrões de referência (ver Anexo 2).



**Figura 49.** Evolução das formas férricas e ferrosas durante o processo de degradação do efluente de delignificação pelo sistema fenton assistido por radiação solar. Coletor Solar. Adição de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no  $t = 0 \text{ min.}$ ; demais adições a cada 30 min. para completar  $300 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 6. CONCLUSÕES

Em função dos resultados conseguidos, resumidamente apresentados na Tabela 9, é possível concluir que:

Os três processos oxidativos avançados avaliados apresentam elevada eficiência na degradação de fenol e das espécies transientes que se originam durante o decorrer do processo, quando aplicados em escala de bancada.

Em função da sua maior eficiência e da simplicidade proporcionada pela sua natureza homogênea, os processos UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e foto-Fenton apresentam uma maior potencialidade para fazer parte de rotinas de tratamento contínuo.

Em função da sua natureza química, soluções aquosas de lignina não podem ser submetidas ao processo foto-Fenton. A sua precipitação em meio ácido, condição sem a qual não é possível a aplicação do processo, representa uma séria limitação com relação ao tratamento de efluentes papaleiros.

A degradação de lignina foi convenientemente realizada por meio do sistema UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dada a extrema complexidade desta molécula, a conveniente remoção de todos os parâmetros monitorados ( DQO, fenóis totais e cor ) leva a prever uma boa potencialidade do sistema para remediação de efluentes da indústria papaleira.

Quando em escala de bancada, o processo UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou excelentes resultados na remediação de ambos efluentes em estudo, principalmente quando se utilizam sistemas de múltiplas adições de peróxido de hidrogênio. Entretanto, sistemas de maior capacidade, utilizados no modo recirculação, não levam à obtenção de bons resultados, em função do baixo tempo de retenção dos resíduos dentro da unidade fotoquímica.

O sistema foto-Fenton assistido por radiação solar permite uma eficiente degradação de fenol, quando aplicado no modo batelada e com múltiplas adições de peróxido de hidrogênio.

O sistema acima mencionado proporciona um eficiente tratamento do efluente de delignificação, em tempos relativamente pequenos (240 min). Por motivos não esclarecidos a precipitação de óxido férrico é observada em etapas intermediárias do tratamento. Trata-se de um fato que não diminui a eficiência do processo e que não

reveste maiores problemas, em função da pequena concentração de ferro utilizada nos ensaios ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Finalmente, é importante salientar que resultados como os observados no decorrer do trabalho são extremamente promissores, principalmente levando-se em consideração a elevada resistência das matrizes estudadas em relação a processos convencionais de tratamento. Processos assistidos por radiação artificial apresentam inconvenientes que dificultam a implementação de sistemas contínuos em grande escala. Dentro deste contexto, os processos foto-Fenton assistidos por radiação solar mostram-se vantajosos, podendo ser implementado no modo batelada.

**Tabela 9.** Comparação entre os resultados obtidos na degradação do Fenol, Lignina e efluentes de delignificação e branqueamento.

Processo	Tempo	Redução de parâmetros na degradação de fenol		
		DQO	Fenóis Totais	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
UV-TiO <sub>2</sub>	120 min.	>75%	~90%	-
UV-ZnO	120 min.	65%	98%	-
UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60 min.	99%	95%	80%
UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe <sup>2+</sup>	15 min.	80%	95%	80%
Solar-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe <sup>2+</sup>	30 min.	85%	80%	95%
		Redução de parâmetros na degradação de lignina		
UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90 min.	~80%	~85%	>95%
		Redução de parâmetros na remediação de efluente de branqueamento		
UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2 ad. De H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	150 min.	60%	100%	85%
UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (UMEX) 2 ad. De H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	180 min.	70%	-	-
		Redução de parâmetros na remediação de efluente de delignificação		
UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4 ad. De H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	120 min.	~100%	85%	>60%
UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (UMEX) 2 ad. De H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	180 min.	60%	-	-
Solar-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe <sup>2+</sup>	240 min.	80%	100%	95%

## **7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Os resultados conseguidos neste trabalho sugerem uma boa potencialidade dos processos foto-Fenton assistidos por radiação solar para o tratamento de matrizes contendo substratos resistentes.

Em função do acima descrito surgem então novas perspectivas de pesquisa, principalmente para o aprimoramento das técnicas de tratamento assistidas por luz solar. Dentro deste contexto, destaca a necessidade do desenvolvimento de reatores, assim como de sistemas coletores de radiação.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-BASTAKI,,N.M. Treatment of synthetic industrial wastewater with UV/TiO<sub>2</sub> and RO using benzene as a model hydrocarbon. **Desalination**. Amsterdam. v.156, n.1-3, p.193-197, 2003.
- ALEJANDRE, A.; MEDINA, F.; FORTUNY, A.; SALAGRE, P.; SUEIRAS, J. E. Characterisation of copper catalysts and activity for the oxidation of phenol aqueous solutions. **Appl. Catal., B**. Amsterdam. v.16, p.53-67, 1998.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA. A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catal. Today**. Amsterdam. v.53, p.51-59, 1999.
- APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 19<sup>th</sup> edition. Washington.
- ARAÚJO, R.P.A.; BERTOLETTI, E.; RAMOS, M.L.L.C.; GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; MARTINS, M.H.R.B. Pulp and paper industrial effluents: toxicity abatement for aquatic life protection. **Cien. e Cult. Brasil**. v.43, p. 299, 1991.
- ARNOLD, S.M.; HICKEY, W.J.; HARRIS, R.F. Degradation of antrazine by Fenton's reagent-condition optimization and product quantification. **Environ. Sci. Technol.** Washington. v.29, n.8, p.2083-2089, 1995.
- ASANO, T. **Wastewater Reuse**. cap.9, in BISWAS, A.K. Water Resources-Environmental Planning, Management, and Development. Nova York. McGraw-Hill, p.381-438, 1997.
- AUGUGLIARO, V.; PALMISANO, M.; SCHIAVELO, M.; SCLAFANI, A.; MARCHESE, L; MARTRA, G.; MIANO, F. Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. **Appl Catal.** . Amsterdam. v.69, p.323-340, 1991.
- BACKLUND, P. Destruction of natural mutagen and trihalomethane precursors in water by ozonation, UV-irradiation, and photolytic ozonation. **Environ. International**. Inglaterra. v.20, n.113, p.113-120, 1994.
- BAIRD, C., **Química Ambiental**. Porto Alegre. 2<sup>a</sup> Ed. p.367, 2002.

- BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A. Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes. **Chemosphere**. Inglaterra. v.42, n.4, p.351-359, 2001.
- BELTRAN, F.J.; RIVAS, F.J.; GIMENO, O.; ACEDO, B.; CARVALHO, F. Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics. **Water Res.** Inglaterra. v.37, p.4823-4834, 2003.
- BELTRAN, F.J.; ÁLVAREZ, P.M.; GÓMEZ-SERRANO, V.; JARAMILLO, J.; RODRÍGUEZ, E.M. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. **Water Res.** Inglaterra. v.38, n.8, p.2155-2165, 2004.
- BHATTACHARJEE, S.; SHAH, Y.T. Mechanisms for advanced photooxidation of aqueous organic waste compounds. **Rev. Chem. Eng.** Londres. v.14, n.1, p.1-46, 1998.
- BLAZKOVÁ, A.; CSOLLEOVÁ, I.; BRESOVÁ, V. Effect of light sources on the phenol degradation using Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts immobilized on glass fibres. **J. Photochem. Photobiol., A. Suissa**. v.113, p.251-256, 1998.
- BONCZ, M. A.; BRUNING, H.; RULKENS, W. H.; SUDHÖLTER, E. J. R.; HARMSSEN, G. H.; BIJSTERBOSCH, J. W. Kinetic and mechanistic aspects of the oxidation of chlorophenols by ozone. **Water Sci. Technol.** Inglaterra. v.35, n.4, p.65-72, 1997.
- CAMPOS, S.X.; VIEIRA, E.M.; CORDEIRO, P.J.M.; RODRIGUES-F<sup>0</sup>.E.; MURGU, M. Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) dimethylamine salt by gamma radiation from cobalt-60 in aqueous solution containing humic acid. **Radiat Phys Chem.** Inglaterra. v.68, n.5, p.781-786, 2003.
- CARON, R. J.; REEVE, D.W. Environmental photolysis of chlorinated organic-matter discharged in kraft pulp bleaching effluents. **Pulp Pap-Canada**. Canadá. v.93, Issue 8, p. 24-28, 1992.
- CENTI, G.; PERATHONER, S. Recycle rinse water: problems and opportunities. **Catal. Today**. Amsterdam. v.53, p.11-21, 1999.

- CHEN, D.; RAY, A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub>. **Appl. Catal., B.** Amsterdam. v. 23, p.143-157, 1999.
- CHEN, D.; RAY, A. K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO<sub>2</sub> suspension. **Water Res.** Inglaterra. v.32, p.323-324, 1998.
- CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A. GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state of-the-art. **Water Res.** Inglaterra. v.34, n.2, p.366-377, 2000.
- CONAMA. Brasil. 020/86 Portaria n° 36/90, artigo 4 e 21.
- DAVÌ, M.L.; GNUDI, F. Phenolic compounds in surface water. **Water Res.** Inglaterra. v.33, p.3213-3219, 1999.
- DOONG, R.A.; CHANG, W.H. Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide. **J. Photochem Photobiol., A.** Suissa. v.107, n.1-3, p.239-244, 1997.
- DURÁN, N.; ESPOSITO, E. New techniques in the reduction of the environmental impact in the pulp and paper industry. **Quimica e Industria Sociedad Chilena de Quimica.** Chile, v.2, p.17, 1993.
- DURÁN, N.; DEZOTTI, M.; RODRIGUEZ, J. Biomass photochemistry XV: Photobleaching and biobleaching of kraft effluent. **J. Photochem. Photobiol. A.** Suissa. v.62, p.269-279, 1991.
- EDWARDS, W.; LEUKS, W. D.; ROSE, P. D.; BURTON, S.G. Immobilization of polyphenol oxidase on chitosan-coated polysulphone capillary membranes for improved phenolic effluent bioremediation. **Enzyme Microb Tech.** Nova York. v.25, n.8-9, p.769-773.
- ERIKSSON, K.E.L.; KOLAR, M.C. Microbial-degradation of chlorolignins. **Environ. Sci. Technol.** Washington. v.19, n.11, p.1086-1089, 1985.
- ERIKSSON, K.E.L. Development of new techniques to reduce environmental impact of pulp bleaching. **Proc. 2nd. Braz. Symp.Chem. Lignins and Other Wood Comp.** Brasil. v.3, p. 274, 1992.

- EVANS, T.; SWEET, B.; MANOLESCU, D.; MASON, J. Applying proven technology to eliminate kraft bleach plant effluents. **Pulp Paper Can.** Canadá. v.96, Issue 3, p.60-64, 1995.
- FABRELLAS, B.; SANZ, P.; ABAD, E.; RIVERA, J. The Spanish dioxin inventory Part I: incineration as municipal waste management system. **Chemosphere.** Inglaterra. v. 43, p.683-688, 2001.
- FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER R.; MALATO, S.; BLANCO, J. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catal. Today.** Amsterdam. v.54, p.309-319, 1999.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood:chemistry, ultrastructure, reactions.** Berlin. P.1-612, 1984.
- FERREIRA, G.A. Fundamentos de obtenção de celulose e fabricação de papel. **Kamyr do Brasil-Técnica de Celulose Ltda.** II Curso. Curitiba. p.1-32, 1990
- FOLIN, O.; CIOCALTEU, V. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. **J. Biol. Chem.** v.73, p.627-650, 1927.
- FORTNY, A.; MIRÓ, C.; FONT, J.; FABREGAT, A. Three-phase reactors for environmental remediation: catalytic wet oxidation of phenol using active carbon. **Catal. Today.** Amsterdam. v.48, n.1-4, p.323-328, 1999.
- FREIRE, R.S.; KUNZ, A.; DURAN, N. Some chemical and toxicological aspects about paper mill effluent treatment with ozone. Londres. **Environ.Technol.** v.21, n.6, p.717-721, 2000.
- FRIESEN, K.J.; MUIR, D.C.G.; WEBSTER, G.R.B. Evidence of sensitized photolysis of polychlorinated dibenzo-para-dioxins in natural-waters under sunlight conditions. **Environ.Sci.Technol.** Washington. v.24, n.11, p.1739-1744, 1990.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature.** London, v.238, p.37-38, 1972.
- GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at ambient conditions. **Adv. Environ. Res.** India, v.8, n.3-4, p.501-551, 2004.



- GONZALEZ, P. E; ZAROR, C. Effect of process modifications on AOX emissions from kraft pulp bleaching, using Chilean pine and eucalyptus. **Cleaner Production**. Amsterdam. v.8, n.3, p.233-241, 2000.
- GUIRAUD, P.; VILLEMAIN, D.; KADRI, M.; BORDJIBA, O.; STEIMAN, R. Biodegradation capability of *Absidia fusca* Linnemann towards environmental pollutants. **Chemosphere**. Inglaterra. v.52, n.4, p.663-671, 2003.
- GULYAS H. Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. **Water. Sci.Technol**. Inglaterra. v.36, p.9-16, 1997.
- HANCOCK, F. E. Catalytic strategies for industrial water re-use. **Catal. Today**. Amsterdam. v.53, p.3-9, 1999.
- HAO, H.W.; WU, M.S.; CHEN,Y.F.; YIN, Y. W.; LU, Z.L. Cavitation-induced pyrolysis of toxic chlorophenol by high-frequency ultrasonic irradiation. **Environ. Toxicol**. Nova Yorque. v.18, n.6, p.413-417, 2003.
- HARRISON, C.C., MALATI, M.A., SMETHAM, N.B. The UV-enhanced decomposition of aqueous ammonium nitrite. **J. Photochem. Photobiol. A. Suissa**. v.89, p.215-219, 1995.
- HERMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catal. Today**. Amsterdam. v.53, p.115-129, 1999.
- HERMANN, J.; DISDIER, J.; PICHAT, P.; MALATO, S.; BLANCO, J. TiO<sub>2</sub>-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran. **Appl. Catal., B**. Amsterdam. v.17, p.15-23, 1998.
- HERMANN, J.; GUILLARD, C. AND PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis-an emerging technology for water-treatment. **Catal. Today**. Amsterdam. v.17, n.1-2, p.7-20, 1993.
- HIDAKA, H.; HONJO, H.; HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Photocatalyzed degradations on a TiO<sub>2</sub> -coated quartz crystal microbalance. I. Adsorption/desorption processes in the degradation of phenol and catechol. **New J. Chem**. Inglaterra. v.27, n.9, p.1371-1376, 2003.

- HILARIDES, R.J.; GRAY, K.A.; GUZZETTA, J.; CORTELLUCCI, N; SOMMER, C. Feasibility, system design, and economic evaluation of radiolytic degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on soil. **Water Environ Res.** Alexandria VA. v.68, n.2, p.178-187, 1996.
- HINSHAW, G. D.; TRENHOLM, A. R. Hazardous waste incineration emissions in perspective. **Waste management.** Amsterdam. v.21, p.471-475, 2001.
- HISANAGA, T.; HARADA, K.; TANAKA, K. Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO<sub>2</sub>. **J. Photochem. Photobiol., A.** Suissa. v. 54. P.113, 1990.
- HOEK, J. P.; HOFMAN, J. A. M. H.; GRAVELAND, A. The use of biological activated carbon filtration for the removal of natural organic matter and organic micropollutants from water. **Water Sci. Technol.** Inglaterra. v. 40, p.257-264, 1999.
- HOFFMANN, M.R; MARTIN, S.T.; CHOI, W.Y.; BAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of semiconductor photocatalysis. **Chem. Rev.** Washington. v95, n.1, p.69-96, 1995.
- HOSTACHY, J.C.; LENON, G.; PISICCHIO, J.L.; COSTE,C.; LEGAY, C. Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment. **Water Sci. Technol.** Inglaterra. v. 35, n.2-3, p.261-268, 1997.
- HU, C.; WANG, Y.Z.; TANG, H.X. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. **Chemosphere.** Inglaterra. v.42, n.8, p. 1205-1209, 2000.
- HUANG, H.; BUEKENS A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. **Chemosphere.** Inglaterra. v.31, p.4099-4117, 1995.
- HUSTON, P.L.; PIGNATELLO, J.J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Res.** Inglaterra. v.33, n.5, p.1238-1246, 1999.
- IIDA,T.; HIRAKAWA, H.; MATSUEDA, T.; TAKENADA, S.; NAGAYAMA, J. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds: The blood levels of young japanese women. **Chemosphere.** Inglaterra. v.38, p.3497-3502, 1999.

- ILISZ, I.; DOMBI, A. Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions.II: Effect of charge-trapping species on product distribution. **Appl. Catal A-Gen.** Amsterdam. v.180, p.35-45, 1999.
- ILISZ, I.; LÁSZLÓ, Z.; DOMBI, A. Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions.I: Effect of charge-trapping species on the degradation kinetics. **Appl. Catal A-Gen.** Amsterdam. v.180, p.25-33, 1999.
- INCE, N.H. "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. **Water. Res.** Inglaterra. v.33, n.4, p.1080-1084.1999.
- JARDIM, W.F.; MORAES, S.G.; TAKIYAMA, M.M.K. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using  $\text{TiO}_2$ : Toxicity of intermediates. **Water Res.** Inglaterra. v.31, n.7, p.1728-1732, 1997.
- JIANLONG, W.; YI, Q. Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms entrapped in carrageenan-chitosan gels. **Chemosphere.** Inglaterra. v.38, p.3109-3117, 1999.
- JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A. Tratamento de esgotos domésticos. **ABES.** Rio de Janeiro. 3ed. p.01-683, 1995.
- KARLSSON, A.; EJLERTSSON J.; NEZIREVIC, D.; SVENSSON, H. B. Degradation of phenol under meso and thermophilic, anaerobic conditions. **Anaerobe.** Inglaterra. v.5, p.25-35, 1999.
- KHALIL, L. B.; MOURAD, W. E.; ROPHAEL, M. W. Photocatalytic reduction of environmental pollutant  $\text{Cr(VI)}$  over some semiconductors under UV/visible light illumination. **Appl. Catal., B.** Amsterdam. v.17, p.267-273, 1998.
- KIRKPATRICK, N. Biological bleaching of wood pulps - a viable chlorine-free bleaching technology. **Water. Sci. Technol.** Inglaterra. v.24, n.3-4.p.75-79, 1991.
- KOBAYAKAWA, K.; SATO, Y.; NAKAMURA, S. AND FUJISHIMA, A. Photodecomposition of kraft lignin catalyzed by titanium-dioxide. **B Chem. Soc.Jpn.** Japão. v.62, n.11. p.3433-3436, 1989.

- KOWALSKA, M.; BODZEK, M.; BOHDZIEWICZ, J. Biodegradation of phenols and cyanides using membranes with immobilized microorganisms. **Process Biochem.** Inglaterra. v.33. n.2. p.189-197, 1998.
- KSIBI, M.; AMOR, S.B.; CHERIF, S.; ELALOUI, E.; HOUAS, A.; ELALOUI, M. Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO<sub>2</sub> system. **J. Photochem. Photobiol., A. Suissa.** v.154, n.2-3, p.211-218, 2003.
- KUO, W. S. Synergistic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water. **Chemosphere.** Inglaterra. v.39, p.1853-1860, 1999.
- LAI, M. S.; JENSEN, J. N.; WEBER, A. S. Oxidation of Simazine-ozone, ultraviolet, and combined ozone ultraviolet oxidation. **Water Environ. Res. USA.** v.67, n.3, p.340-346, 1995.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water-treatment. **Chem. Rev.** Washington. v.93, n.2, p.671-698, 1993.
- LEITE, R.H.L.; COGNET, P.; WILHELM, A.M.; DELMAS, H. Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation. **Chem. Eng. Sci.** Inglaterra. v.57, n.5, p.767-778, 2002.
- LEPAGE, E.S. **Química da Madeira**, cap.IV, p.70-97, in Manual de Preservação de Madeira. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - Divisão de Madeiras. 342 p. São Paulo. v.1, 1986.
- LETELIER, L.C. **ESTUDIO DE LOS EFLUENTES DE BLANQUEO DE FÁBRICAS DE CELULOSA.** Chile.1995. Tesina presentada a la Escuela de Graduados de la Universidad de Concepción para optar al Postítulo de Diplomado en Análisis y Gestión del Ambiente. Centro EULA. Universidad de Concepción.
- LIMA, L., **Degradação de Corantes Reativos Via Processo Fotoeletroquímico Aplicado na Presença de Eletrodo de Titânio Modificado: Estudo da Potencialidade na Remediação de Efluentes Têxteis.** Curitiba, 2002. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

- LINSEBIGLER, A.L.; LU, G.Q.; YATES, J.T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces - principles, mechanisms, and selected results. **Chem. Rev.** Washington. v.95, n.3, p.735-758, 1995.
- LOPEZ, J.L.; EINSCHLAG, F. S. G.; GONZÁLEZ, M. C.; CAPPARELLI, A.L.; OLIVEROS, E.; HASHEM, T. M.; BRAUN A. M. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution. **J. Photochem. Photobiol., A. Suissa.** v.137, n.2-3, p.174-184, 2000.
- MAARTENS, A.; JACOBS, E.P.; SWART,P. UF of pulp and paper effluent: membrane fouling-prevention and cleaning. **J. Membr. Sci.** Amsterdam. v.209, p.81-92, 2002.
- MACHADO, A. E. H.; FURUYAMA, A. M.; FALONE, S. Z.; RUGGIERO R.; PEREZ, D. S.; CASTELLAN A. Photocatalytic degradation of lignin and lignin models, using titanium dioxide: the role of the hydroxyl radical. **Chemosphere.** Inglaterra. v. 40, p. 115-124, 2000.
- MACHADO, A.E.H.; MIRANDA, J.A.; FREITAS, R.F.; DUARTE, E.T.F.M.; FERREIRA, L.F.; ALBUQUERQUE,Y.D.T.; RUGGIERO, R.; SATTTLER, C.; OLIVEIRA L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. **J. photochem. Photobiol., A. Suissa.** v.155, n.1-3, p.231-241, 2003.
- MALATO S.; BLANCO J.; FERNANDEZ-ALBA A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. **Chemosphere.** Inglaterra. v. 40, p.403-409, 2000.
- MANAHAN, S.E. Environmental Chemistry. USA. Fifth Edition. **Lewis Publishers, Inc.** p.21, 1999.
- MANAHAN, S.E. Environmental Science and Tecnology. USA. **Lewis Publishers, Inc.** p.452, 1997.
- MANSILLA, H.D.; VILLASEÑOR, J.; MATURANA, G.; BAEZA, J.; FREER, J.; DURAN, N. ZnO-catalyzed photodegradation of kraft black liquor. **J. Photochem. Photobiol., A. Suissa.** v.78, n.3, p.267-273, 1994.

- MANSILLA, H.D.; PÉREZ, M.; TORRADES, F.; PERAL, J.; LIZAMA, C.; BRAVO, C.; CASAS, S.; TREER. Multivariate approach to photocatalytic degradation of a cellulose bleaching effluent. . **Appl. Catal., B**. Amsterdam. v.33, p.89-96, 2001.
- MARTYANOV, I.N., SAVINOV, E.N. E PARMON, V.N. A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photocatalytic systems .1. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor. **J. Photochem. Photobiol., A**. Suissa. v.107,n.1-3; p.227-231, 1997.
- MELIÁN, J. A. H.; RODRÍGUEZ, J. M.; SUÁREZ, V. A.; RENDÓN, T. E.; CAMPO, V. C.; ARANA, J.; PEÑA, P. J. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. **Chemosphere**. Inglaterra. v. 41, p. 323-327, 2000.
- METCALF & EDDY.; Tratamento e depuração de águas residuais. **Editorial Labor SA**. Barcelona. 2ª ed. p.01-837, 1981
- MILLS, G.; HOFFMANN, M.R. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO<sub>2</sub> particles - identification of intermediates and mechanism of reaction. **Environ. Sci. Technol.** Washington. v.27, n.8, p.681-1689. 1993.
- MILLS, A.; HUNTE, S.L. An overview of semiconductor photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol., A**. Suissa. v.108, p.1-35, 1997.
- MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; PICHAT, P.; SEGA, M.; VICENTI, M. Formation of condensation products in advanced oxidation technologies- The photocatalytic degradation of dichlorophenols on TiO<sub>2</sub>. **Environ. Sci. Technol.** Washington. v.29, n.9, p.2226-2234, 1995.
- MODESTOV, A. D.; LEV, O. Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO<sub>2</sub>. **J. Photochem. Photobiol., A**. Suissa. v. 112, p.261-270, 1998.
- MORRISON, R.; BOYD, R. Química Orgânica. Lisboa: Fundação Lacoste Gulbenkian, 1981. 1498p.
- MUTO, H.; SAITOH, K.; FUNAYAMA, H. PCDD/DF formations by the heterogeneous thermal reactions of phenols and their TiO<sub>2</sub> photocatalytic

- degradation by batch-recycle system. **Chemosphere**. Inglaterra. v. 45, n.2, p.129-136, 2001.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**. São Paulo. v.21, p.69-72. 1998.
- ODENDHAL, S. **Pulp Paper Can.** Canadá. v.95, p.30; 1994.
- OELLER, H.J.; DEMEL, I.; WEINBERGER, G. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages. **Water Sci. Technol.** Inglaterra. v.35, n.2-3, p.269-276, 1997.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J.J.R. Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton degradation processes. **Quim. Nova**. Brasil. v.24, n.2, p.188-190, 2001.
- OLLIS, D.F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. **Environ. Sci. Technol.** Washington. v.25, n.29, p.1522-1529, 1991.
- PAULA, C.A.B. **O uso do peróxido de hidróxido e ultravioleta na redução da cor de efluentes têxteis**. Curitiba. 2000. Curso (Especialização em gestão ambiental na indústria) – Universidade Federal do Paraná.
- PECCHI, G.; REYES, P.; SANHUEZA, P.; VILLASEÑOR, J. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO<sub>2</sub> sol-gel catalysts. **Chemosphere**. Inglaterra. v.43, n.2, p.141-146, 2001.
- PEIRÓ, A.M.; AYLLÓN, J.A.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. **Appl. Catal., B**. Amsterdam. v.30, p.359-373, 2001.
- PERALTA-ZAMORA.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURAN, N. Remediation of effluents from paper and cellulose industry. Biological and photocatalytic treatment. **Química Nova**. Brasil. v.20, n.2, p.186-189, 1997.
- PERALTA-ZAMORA.; KUNZ, A.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P. C.; REYES, J.; DURÁN, N. Degradation of reactive dyes I. A comparative study

of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**. Inglaterra. v.38, p.835-852, 1999.

PEREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J.A.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. **Appl. Catal., B**. Amsterdam. v.36, n.1, p.63-74, 2002.

PINGATELLO, J.J.; SUN, Y. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. **Water Res**. Inglaterra. v.29, n.8, p.1837-1844, 1995.

**Québec**                      **Forest**                      **Industries**                      **Association**  
(<http://www.aifq.qc.ca/english/stats/papers01.html/Canadá.>)

RASMONT, A.; LECLERE, P.; DONEUS, C.; LAMBIN, G.; TONG, J. D.; JÉROME, R.; BRÉDAS, J.L.; LAZZARONI, R. Microphase separation at the surface of block copolymers, as studied with atomic force microscopy. **Colloid surface B**. Amsterdam. v.19, p. 381-395, 2000.

REBOUÇAS, A.C. **Água doce no mundo e no Brasil - in Águas doces no Brasil: capital ecológico uso e conservação**. REBOUÇAS, A.C.; BRAGA.B.; TUNDISI, J. G. Brasil. Ed. Escrituras. p.1-36, 1999.

REYES, J.; MANSILLA, H.D.; VILLASEÑOR, J. AND DURÁN, N. **Third Braz. Symp. Chem. Lignins and Other Wood Comp**. Brasil. Abstr. WAP-32, 1993.

RINTALA, J.A.; PUHAKKA, J.A. Anaerobic treatment in pulp and paper-mill waste management - a review. **Bioresour Technol**. Inglaterra. v.47, n.1, p.1-18, 1994.

RODRIGUES, M.B. **Degradação de Espécies Químicas de Relevância Ambiental Utilizando-se de Processos Oxidativos Avançados**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

ROY-ARCAD, L.; ARCHIBALD, F.S. Effect of time, daylight, and settling pond microorganisms on the high molecular weight fraction of kraft bleachery effluents. **Water Res**. Inglaterra. v.27, n.5, p.873-881, 1993.



- SANT'ANNA, G.L. Biological treatment of pulp and paper industrial wastewaters: processes and bioreactors. **Proc 2nd Braz. Symp. Chem. Lignins and Other Wood Comp.** Brasil. v.3, p.297, 1992.
- SCHMIDT, L.M.; DELFINO, J.J.; PRESTON, J.F.; ST LAURENT, G. Biodegradation of low aqueous concentration pentachlorophenol (pcp) contaminated groundwater. **Chemosphere.** Inglaterra. v.38, n.12, p.2897-2912, 1999.
- SEDLAK, D.L. E ANDREN, A.W. Aqueous-phase oxidation of polychlorinated-biphenyls by hydroxyl radicals. **Environ. Sci. Technol.** Washington. v.25, n.8, p.1419-1427, 1991.
- SILVA, A. G.; SIMÕES, R.A.G. **Água na indústria in Águas doces no Brasil: capital ecológico uso e conservação.** REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. Brasil. Ed. Escrituras. p.339 –368, 1999.
- SJOHOLM, E.; GUSTAFSSON, K.; NORMAN, E.; REITBERGER, T.; COLMSJO, A. Fibre strength in relation to molecular weight distribution of hardwood kraft pulp-Degradation by gamma irradiation, oxygen/alkali or alkali. **Nordic Pulp & Paper Research Journal.** Estocolmo. v.15, n.4, p.326-332, 2000.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A. **Principios de Análise Instrumental.** Porto Alegre: Bookman Companhia Editora, 2002. 836p.
- STAFFORD, U.; GRAY, K. A. KAMAT, P. V. Photocatalytic of organic contaminants: Halophenols and related model compounds. **Heterogeneous chemistry reviews.** v.3, p. 77-104, 1996.
- SUN, Y. E PINGATELLO, J.J. **Environ. Sci. Technol.** Washington. v.27, p.304, 1993.
- SUNDQUIST, J. Towards cleaner technologies in pulp and paper-manufacture. **Paperi Ja PUU-Paper and Timber.** v.76, n.1-2, p.22-26, 1994.
- SÝKORA, J.; PADO, M.; TATARKO, M.; IZAKOVIC, M. Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals. **J. Photochem. Photobiol., A.** Suíça. v.110, n.2, p. 167-175, 1997.

- TAKASHI, A. **Water Reuse** in BISWAS, A.K.; **Water Resources-Environmental Planning, Management, and Development**. Mc.Graw-Hill. USA. cap.9, p.381-438, 1997.
- TANAKA, T.; TSUZUKI, K.; TAKAGI, T. Chemical oxidation of organic matter in secondary-treated municipal wastewater by using methods involving ozone, ultraviolet radiation and  $\text{TiO}_2$  catalyst. **Water Sci. Technol.** Inglaterra. v.43, n.10, p.295-302, 2001.
- TE-FU, L.H.; BOLTON, J.R. Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution. **Water Res.** Inglaterra. v.32, n.2, p.489-497, 1998.
- THOMPSON, G.; FORSTER, C.F. Bulking in activated sludge plants treating paper mill wastewaters. **Water Res.** Inglaterra. v.37, p.2636 -2644, 2003.
- THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY,M.; FORSTER, C.F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresour Technol.** Inglaterra. v.77, n.3, p.275-286, 2001.
- TROJANOWICZ, M.; DRZEWICZ, P.; GLUSZEWSKI, W.; NALECZ-JAWECKI, G.; SAWICKI, J.; SAMPA, M.H.O.; OIKAWA, H.; BORRELY, S.I.; CZAPLICKA, M.; SZEWCZYNSKA, M. Radiolytic degradation and toxicity changes in gamma-irradiated solutions of 2,4-dichlorophenol. **Radiat Phys Chem.** Inglaterra. v.65, n.4-5, p.357-366, 2002.
- TUCK,K.L.; HAYBALL, P.J. Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. **J. Nutr Biochem.** Nova York. v.13, n.11, p.636-644, 2002.
- U. S. Environmental Protection Agency, 1984.
- VALLECILLO, A.; GARCIA-ENCINA, P. A.; PEÑA, M. Anaerobic biodegradability and toxicity of chlorophenols. **Water Sci. Technol.** Inglaterra. v.40, p.161-168, 1999.
- VESELY, M.; CEPPAN, M.; BREZOVA, V.; LAPCIK, L. Photocatalytic degradation of hydroxyethylcellulose in aqueous  $\text{Pt---TiO}_2$  suspension. **J. Photochem. Photobiol., A. Suissa.** v.61, n.3, p.399-406, 1991.

- VIRARAGHAVAN, T.; SLOUGH, K. Sorption of pentachlorophenol on peat-bentonite mixtures. **Chemosphere**. Inglaterra. v.39, p.1487-1496, 1999.
- WANDREY, C.; BARTKOWIAK, A. Membrane formation at interfaces examined by analytical ultracentrifugation techniques. **Colloid Surface**. Amsterdam. v.180, p.141-153, 2001.
- WANG, G.; LIAO, C.; WU, F. Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide. **Chemosphere**. Inglaterra. v.42, n.4, p.379-387, 2001.
- WANG, Y. E HONG, C.S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. **Water Res.** Inglaterra. v.33, n.9, p. 2031-2036, 1999.
- WILLIAMSON, P.N. Screening and cleaning technology is being improved all the time. **Pulp Paper Can.** Canadá. v.95, n.4, p.9-10, 1994.
- WU, J.; RUDY, K.; SPARK, J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. **Adv Environ Res.** Inglaterra. v.4, p.339-346, 2000.
- WU, X.H.; SHAN, Z.; LU, X.H. Study on the ultrasonic degradation of black liquor. **Fresenius Environ Bulletin.** Alemanha. v.2, n.9, p.1083-1086, 2003.
- YAMATZ, H. C.; WALLIS, C.; HOWARTH, C. R. The spinning disc reactor – studies on a novel TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor. **Chemosphere**. Inglaterra. v.42, n.4, p.397-403, 2001.
- YEGER, M.C.; RODRÍGUEZ, J.; FREER J.; DURÁN, N. AND MANSILLA, H.D. Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO<sub>2</sub> and ZnO. **Chemosphere**. Inglaterra. v.41, n.8, p.1193-1197, 2000.
- ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**. São Paulo. v.21, n.3, p.319-325, 1998.

**ANEXO 1**

**CROMATOGRAMAS**

Title : fenol method  
Run File : c:\star\module16\star176.run  
Method File : C:\STAR\FEN2002.MTH  $\lambda = 224nm$   
Sample ID : Pirocatecol-100ppm

Injection Date: 27-APR-2 10:25 AM Calculation Date: 27-APR-2 10:30 AM

Operator : Marcio Detector Type: ADCB (1 Volt)  
Workstation: Bus Address : 16  
Instrument : HPLC ProStar Sample Rate : 10.00 Hz  
Channel : A = A Run Time : 5.002 min

\*\*\*\*\* Star Chromatography Workstation \*\*\*\*\* Version 4.51 \*\*\*\*\*

Run Mode : Analysis  
Peak Measurement: Peak Area  
Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		3.4472	1.204	0.000	3795	BB	2.2	
2		3.1861	2.729	0.000	3507	BB	0.0	
3		93.3667	3.207	0.000	102776	BB	0.0	
Totals:		100.0000		0.000	110078			

Total Unidentified Counts : 110077 counts

Detected Peaks: 3 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 0

Multiplier: 1 Divisor: 1

Baseline Offset: -5566 microVolts

Noise (used): 540 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Revision Log:

27-APR-2 10:30 AM: Calculated results from channel A using method:  
'C:\STAR\FEN2002.MTH'

\*\*\*\*\*

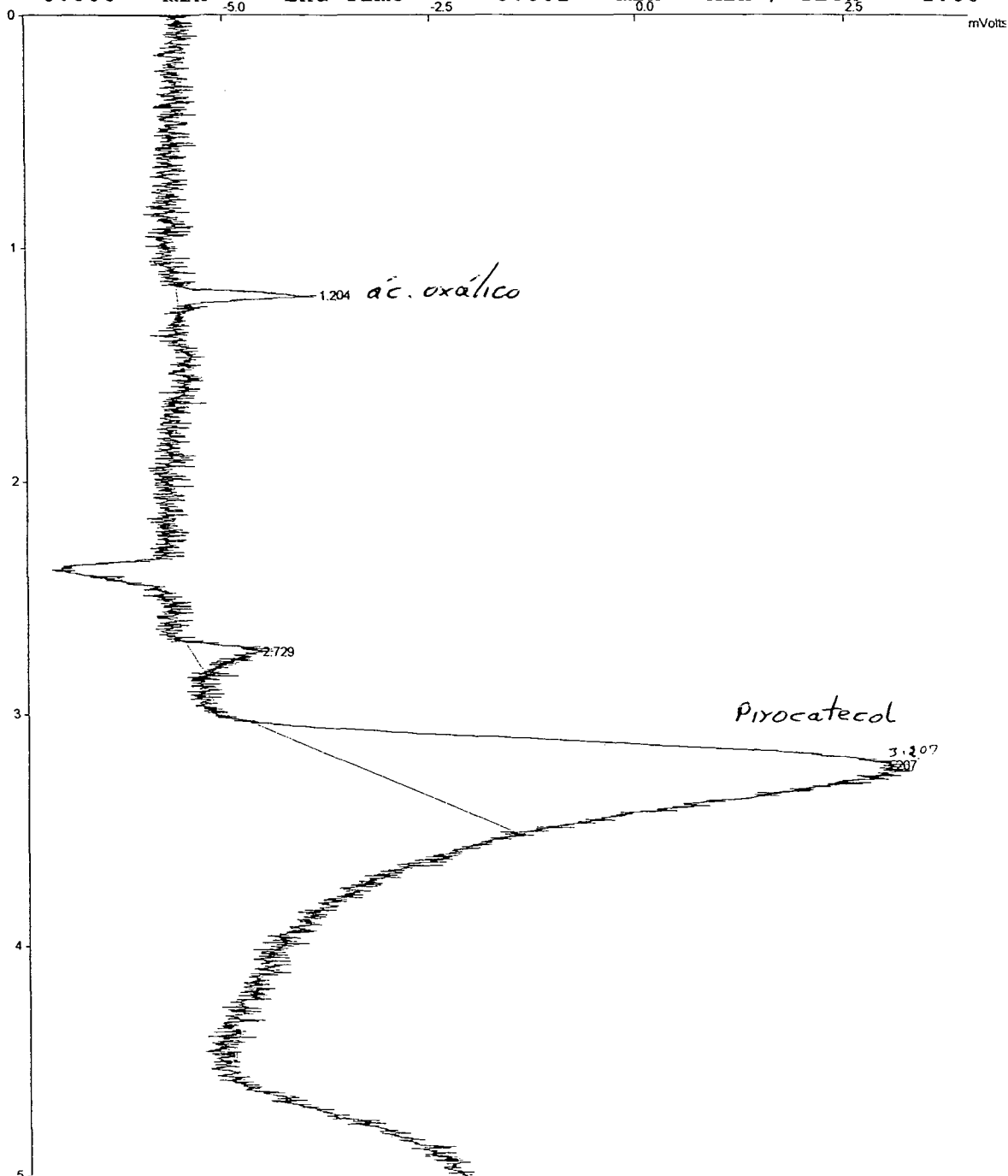
Title : fenol method  
Run File : c:\star\module16\star176.run *Aromático faixa de absorção*  
Method File : C:\STAR\FEN2002.MTH  
Sample ID : Pirotecol-100ppm  $\lambda = 224 \text{ nm}$  *254 nm e 224 nm*

Injection Date: 27-APR-2 10:25 AM Calculation Date: 27-APR-2 10:30 AM

Operator : Marcio Detector Type: ADCB (1 Volt)  
Workstation: Bus Address : 16  
Instrument : HPLC ProStar Sample Rate : 10.00 Hz  
Channel : A = A Run Time : 5.002 min

\*\*\*\*\* Star Chromatography Workstation \*\*\*\*\* Version 4.51 \*\*\*\*\*

Chart Speed = 3.89 cm/min Attenuation = 48 Zero Offset = 63%  
Start Time = 0.000 min End Time = 5.002 min Min / Tick = 1.00



Title : fenol method  
Run File : c:\star\module16\star177.run  
Method File : C:\STAR\FEN2002.MTH  $\lambda = 224 \text{ nm}$   
Sample ID : Pirogalol-100ppm

Injection Date: 27-APR-2 10:32 AM Calculation Date: 27-APR-2 10:37 AM

Operator : Marcio Detector Type: ADCB (1 Volt)  
Workstation: Bus Address : 16  
Instrument : HPLC ProStar Sample Rate : 10.00 Hz  
Channel : A = A Run Time : 5.002 min

\*\*\*\*\* Star Chromatography Workstation \*\*\*\*\* Version 4.51 \*\*\*\*\*

Run Mode : Analysis  
Peak Measurement: Peak Area  
Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		13.0058	1.202	0.000	11114	BB	2.2	
2		6.0236	1.455	0.000	5148	BB	0.0	
3		80.9706	2.898	0.000	69194	BB	0.0	
Totals:		100.0000		0.000	85456			

Total Unidentified Counts : 85456 counts

Detected Peaks: 3 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 0

Multiplier: 1 Divisor: 1

Baseline Offset: -5287 microVolts

Noise (used): 691 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Revision Log:

27-APR-2 10:37 AM: Calculated results from channel A using method:  
'C:\STAR\FEN2002.MTH'

\*\*\*\*\*

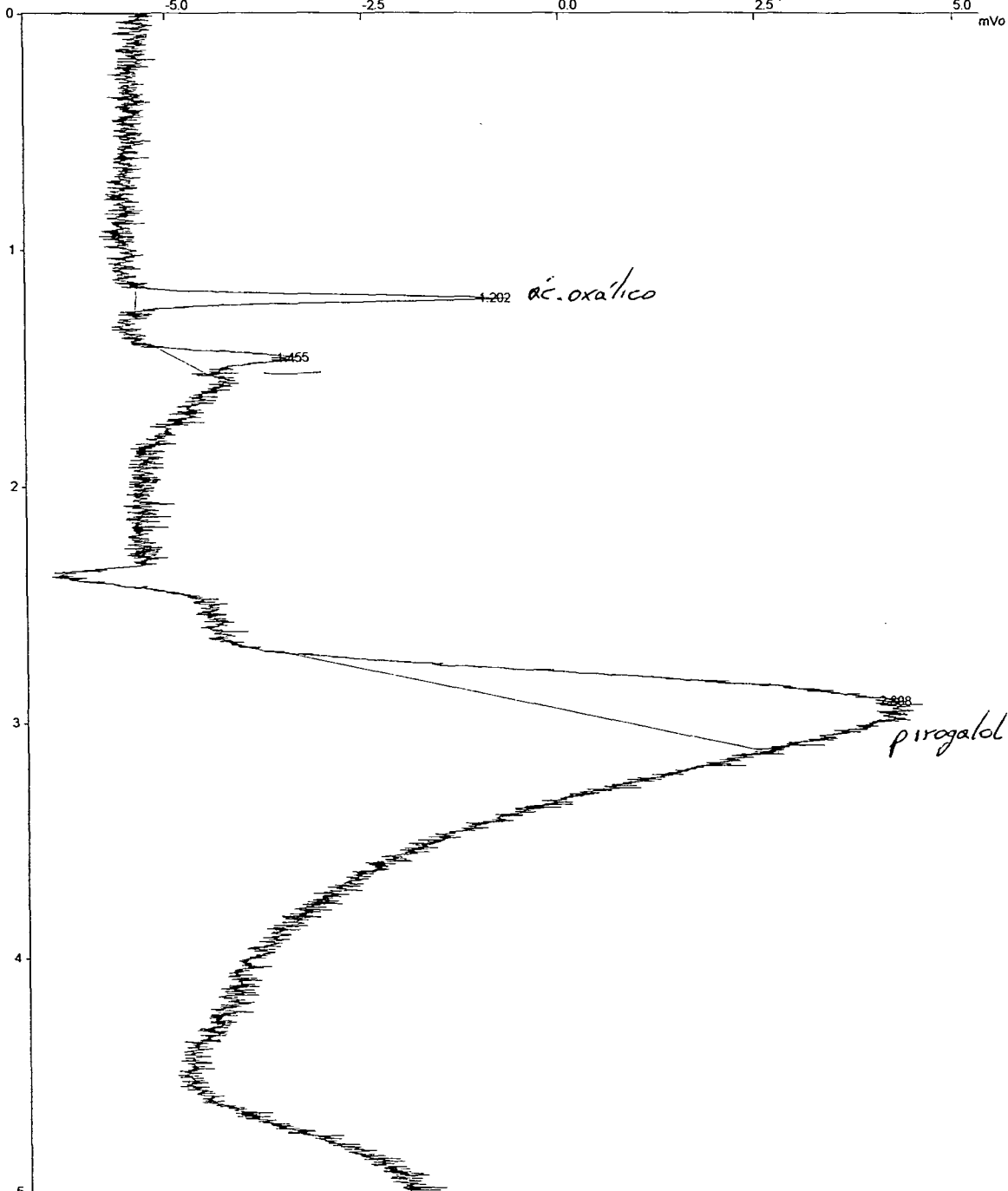
Title : fenol method  
Run File : c:\star\module16\star177.run  
Method File : C:\STAR\FEN2002.MTH  
Sample ID : Pirogalol-100ppm  $\lambda = 224 \text{ nm}$

Injection Date: 27-APR-2 10:32 AM Calculation Date: 27-APR-2 10:37 AM

Operator : Marcio Detector Type: ADCB (1 Volt)  
Workstation: Bus Address : 16  
Instrument : HPLC ProStar Sample Rate : 10.00 Hz  
Channel : A = A Run Time : 5.002 min

\*\*\*\*\* Star Chromatography Workstation \*\*\*\*\* Version 4.51 \*\*\*\*\*

Chart Speed = 3.89 cm/min Attenuation = 52 Zero Offset = 53%  
Start Time = 0.000 min End Time = 5.002 min Min<sub>25</sub>/Tick = 1.00  
0 5.0 mVo





Title : fenol method  
Run File : c:\star\module16\star178.run  
Method File : C:\STAR\FEN2002.MTH  
Sample ID : Hidroquinona-100ppm  $\lambda = 224 \text{ nm}$

Injection Date: 27-APR-2 10:39 AM Calculation Date: 27-APR-2 10:43 AM

Operator : Marcio Detector Type: ADCB (1 Volt)  
Workstation: Bus Address : 16  
Instrument : HPLC ProStar Sample Rate : 10.00 Hz  
Channel : A = A Run Time : 3.975 min

\*\*\*\*\* Star Chromatography Workstation \*\*\*\*\* Version 4.51 \*\*\*\*\*

Run Mode : Analysis  
Peak Measurement: Peak Area  
Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		0.8289	1.207	0.000	2637	BB	2.0	
2		97.9263	2.553	0.000	311510	BB	3.5	
3		1.2447	3.072	0.000	3960	BB	0.0	
Totals:		99.9999		0.000	318107			

Total Unidentified Counts : 318106 counts

Detected Peaks: 3 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 0

Multiplier: 1 Divisor: 1

Baseline Offset: -4765 microVolts

Noise (used): 730 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Revision Log:

27-APR-2 10:43 AM: Calculated results from channel A using method:  
'C:\STAR\FEN2002.MTH'

\*\*\*\*\*

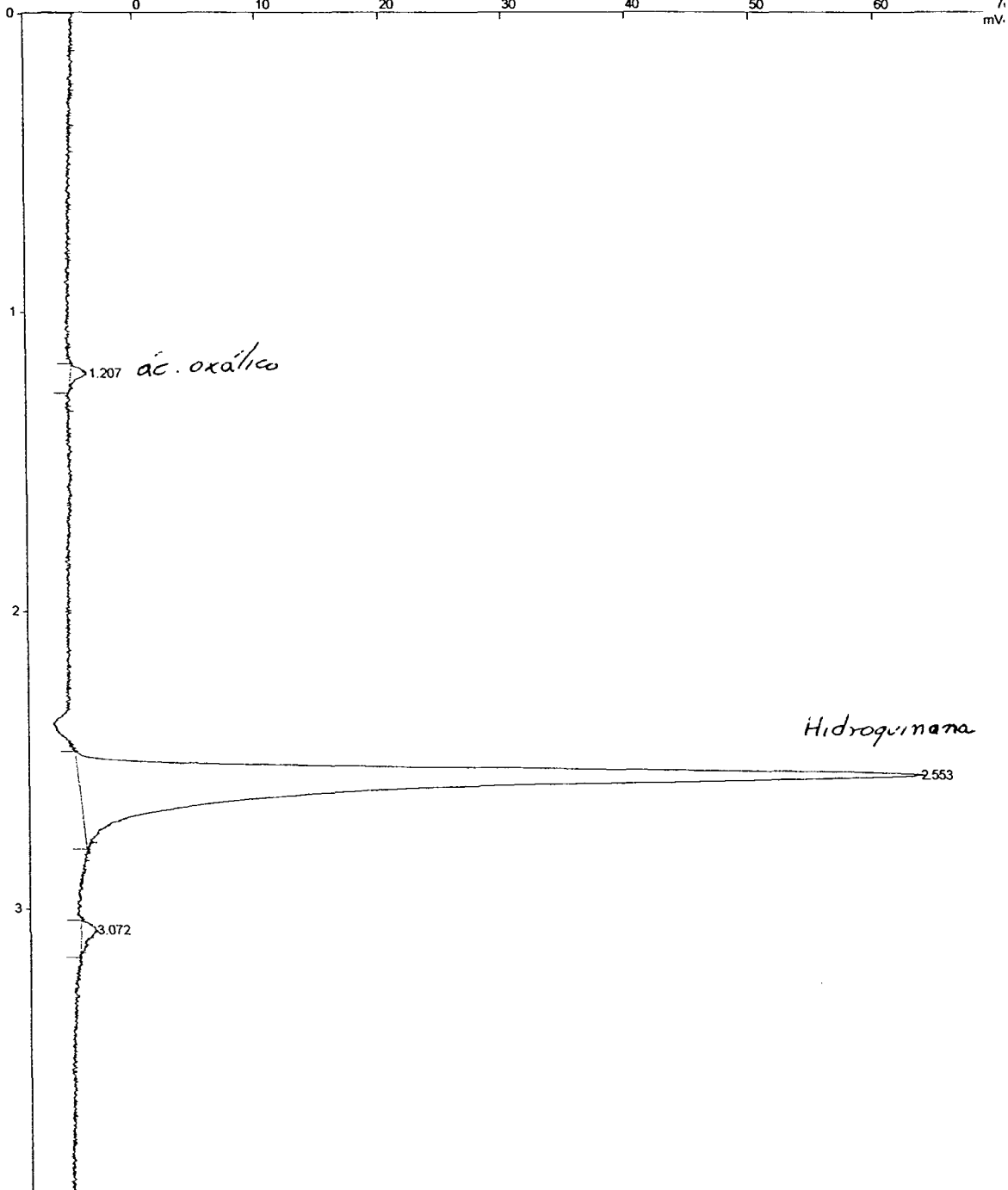
Title : fenol method  
Run File : c:\star\module16\star178.run  
Method File : C:\STAR\FEN2002.MTH  
Sample ID : Hidroquinona-100ppm  $\lambda = 224nm$

Injection Date: 27-APR-2 10:39 AM Calculation Date: 27-APR-2 10:43 AM

Operator : Marcio Detector Type: ADCB (1 Volt)  
Workstation: Bus Address : 16  
Instrument : HPLC ProStar Sample Rate : 10.00 Hz  
Channel : A = A Run Time : 3.975 min

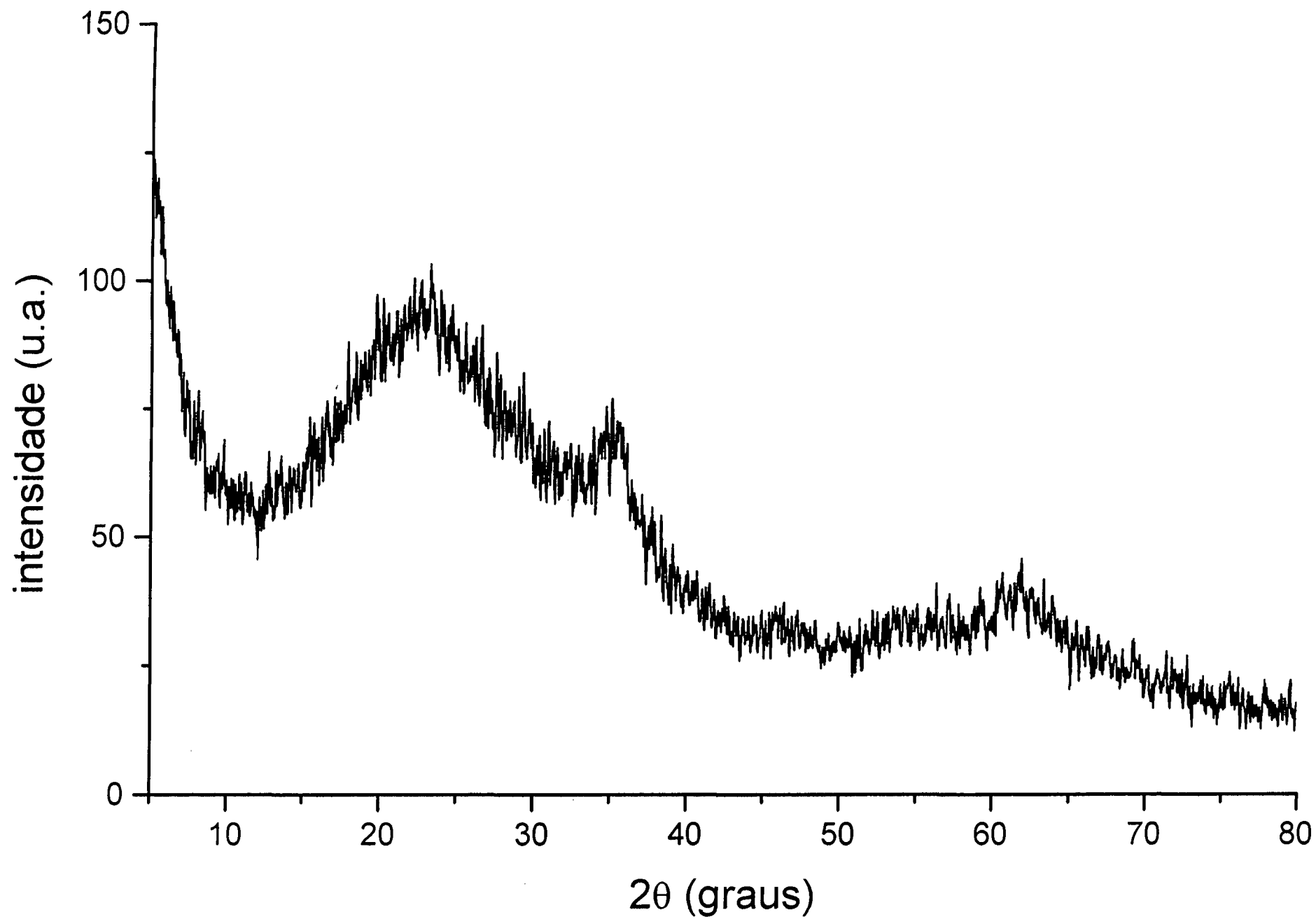
\*\*\*\*\* Star Chromatography Workstation \*\*\*\*\* Version 4.51 \*\*\*\*\*

Chart Speed = 4.90 cm/min Attenuation = 333 Zero Offset = 10%  
Start Time = 0.000 min End Time = 3.975 min Min / Tick = 1.00



## **ANEXO 2**

### **DIFRATOGRAMA E CARTÕES JCPDS**



**PDF # 890691, Wavelength = 1.54060 (Å)**

89-0691 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 231.54

Volume[CD]: 590.02

Dx: 5.213 Dm:

Sys: Cubic

Lattice: Face-centered

S.G.: Fd3m (227)

Cell Parameters:

a 8.387 b c

 $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ I/I<sub>cor</sub>: 4.93Rad: CuK $\alpha$ 1

Lambda: 1.54060

Filter:

d-sp: calculated

ICSD #: 082237

Mineral Name:

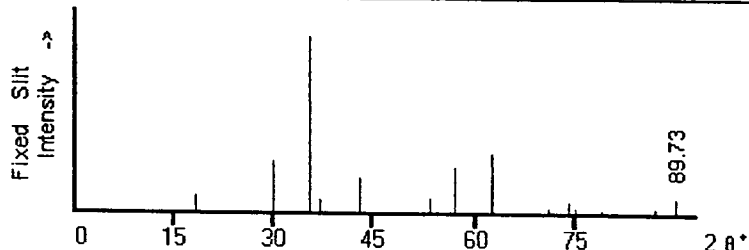
Magnetite, syn

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Iron Oxide

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Fjellvag, H et al., J. Solid State Chem., 124, 52 (1996)



2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l
18.306	99	1	1	1	53.478	80	4	2	2	74.062	61	5	3	3
30.112	292	2	2	0	57.008	258	5	1	1	75.064	25	6	2	2
35.469	999*	3	1	1	62.602	337	4	4	0	79.032	20	4	4	4
37.102	76	2	2	2	65.823	8	5	3	1	81.972	3	7	1	1
43.107	201	4	0	0	66.878	1	4	4	2	86.830	23	6	4	2
47.197	6	3	3	1	71.021	25	6	2	0	89.732	83	7	3	1

**PDF # 890688, Wavelength = 1.54060 (Å)**

89-0688 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 231.54

Volume[CD]: 593.66

Dx: 5.181 Dm:

Sys: Cubic

Lattice: Face-centered

S.G.: Fd3m (227)

Cell Parameters:

a 8.404 b c

 $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ I/I<sub>cor</sub>: 4.94Rad: CuK $\alpha$ 1

Lambda: 1.54060

Filter:

d-sp: calculated

ICSD #: 082234

Mineral Name:

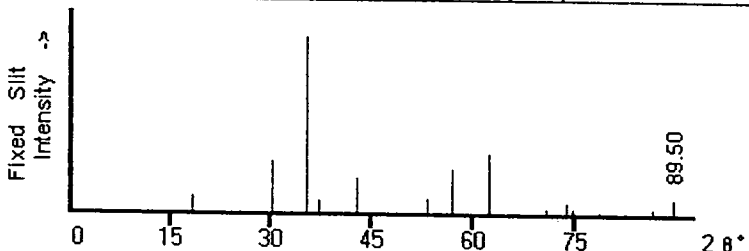
Magnetite, syn

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Iron Oxide

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Fjellvag, H et al., J. Solid State Chem., 124, 52 (1996)



2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l
18.268	96	1	1	1	53.360	81	4	2	2	73.885	61	5	3	3
30.049	296	2	2	0	56.881	260	5	1	1	74.884	25	6	2	2
35.394	999*	3	1	1	62.459	343	4	4	0	78.839	20	4	4	4
37.023	76	2	2	2	65.671	8	5	3	1	81.768	3	5	5	1
43.014	203	4	0	0	66.723	1	4	4	2	86.608	23	6	4	2
47.095	6	3	3	1	70.854	25	6	2	0	89.498	84	7	3	1

**PDF # 880866, Wavelength = 1.54060 (Å)**

88-0866 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 231.54

Volume[CD]: 589.47

Dx: 5.218 Dm:

Sys: Cubic

Lattice: Face-centered

S.G.:  $Fd\bar{3}m$  (227)

Cell Parameters:

a 8.384 b c

$\alpha$   $\beta$   $\gamma$

I/cor: 4.93

Rad: CuK $\alpha$ 1

Lambda: 1.54060

Filter:

d-sp: calculated

ICSD #: 085177

Mineral Name:

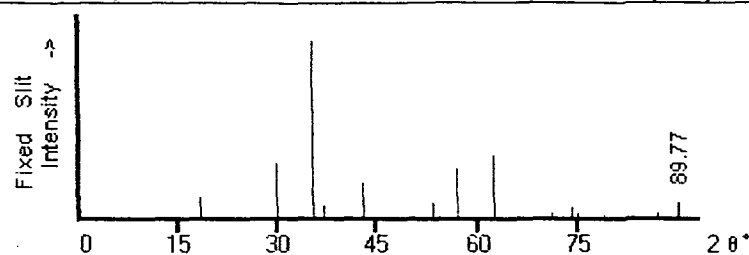
Magnetite (Cr-bearing)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Iron Oxide

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Burns, P.C et al., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1997, 163 (1997)



2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l
18.312	124	1	1	1	53.496	86	4	2	2	74.089	64	5	3	3
30.122	307	2	2	0	57.027	282	5	1	1	75.092	23	6	2	2
35.480	999 *	3	1	1	62.623	355	4	4	0	79.061	19	4	4	4
37.114	72	2	2	2	65.846	7	5	3	1	82.004	4	5	5	1
43.121	202	4	0	0	66.901	1	4	4	2	86.864	29	6	4	2
47.213	2	3	3	1	71.047	27	6	2	0	89.766	86	7	3	1

**PDF # 880315, Wavelength = 1.54060 (Å)**

88-0315 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 231.54

Volume[CD]: 587.43

Dx: 5.236 Dm:

Sys: Cubic

Lattice: Face-centered

S.G.:  $Fd\bar{3}m$  (227)

Cell Parameters:

a 8.375 b c

$\alpha$   $\beta$   $\gamma$

I/cor: 5.10

Rad: CuK $\alpha$ 1

Lambda: 1.54060

Filter:

d-sp: calculated

ICSD #: 084611

Mineral Name:

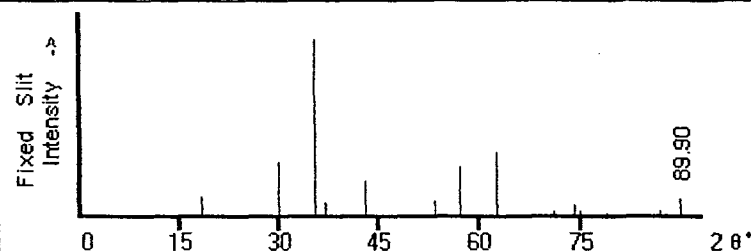
Magnetite, syn

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Iron Oxide

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Sasaki, S., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 53, 762 (1997)



2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l
18.333	103	1	1	1	53.563	84	4	2	2	74.188	68	5	3	3
30.158	296	2	2	0	57.100	279	5	1	1	75.193	30	6	2	2
35.522	999 *	3	1	1	62.704	359	4	4	0	79.171	22	4	4	4
37.158	79	2	2	2	65.932	9	5	3	1	82.119	4	5	5	1
43.173	204	4	0	0	66.989	1	4	4	2	86.989	27	6	4	2
47.271	5	3	3	1	71.142	27	6	2	0	89.899	97	7	3	1

**PDF # 872334, Wavelength = 1.54060 (Å)**

87-2334 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 231.54

Volume[CD]: 592.28

Dx: 5.193 Dm:

Sys: Cubic

Lattice: Face-centered

S.G.:  $Fd\bar{3}m$  (227)

Cell Parameters:

a 8.398 b c

$\alpha$   $\beta$   $\gamma$

I/cor: 5.08

Rad: CuK $\alpha$ 1

Lambda: 1.54060

Filter:

d-sp: calculated

ICSD #: 084098

Mineral Name:

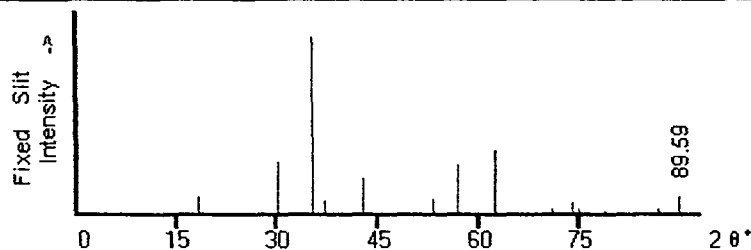
Magnetite, syn

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Iron Oxide

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Tsukimura, K., Sasaki, S., Kimizuka, N., Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 36, 3609 (1997)



2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l
18.283	100	1	1	1	53.405	84	4	2	2	74.952	28	6	2	2
30.073	295	2	2	0	56.929	278	5	1	1	78.912	21	4	4	4
35.422	999 *	3	1	1	62.513	360	4	4	0	81.845	4	5	5	1
37.053	77	2	2	2	65.728	7	5	3	1	86.632	28	6	4	2
43.049	204	4	0	0	70.917	27	6	2	0	89.586	96	7	3	1
47.134	5	3	3	1	73.952	67	5	3	3					